

N^o D'ORDRE :

141

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

SUZANNE THÉVENET

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE VISCOSIMÉTRIQUE DES
SOLUTIONS COLLOÏDALES.

2^{me} THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1939, devant la Commission d'examen

Président : M. L. MEUNIER.

Examineurs : { MM. G. DÉJARDIN.
M. AUMÉRAS.

DIJON

IMPRIMERIE BERNIGAUD ET PRIVAT

15, Rue Bossuet, 15

CONTRIBUTION
à l'étude viscosimétrique
des solutions colloïdales

N^o D'ORDRE :

141

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

SUZANNE THÉVENET

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE VISCOSIMÉTRIQUE DES
SOLUTIONS COLLOÏDALES.

2^{me} THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1939, devant la Commission d'examen

Président : M. L. MEUNIER.

Examineurs : { MM. G. DÉJARDIN.
M. AUMÉRAS.

DIJON

IMPRIMERIE BERNIGAUD ET PRIVAT

15, Rue Bossuet, 15

UNIVERSITÉ DE LYON -- FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen honoraire

M. LONGCHAMBON, *, **, U I., †.

Doyen

M. DOUIN, *, **, U I.

Assesseur

M. VANEY, *, U I., †.

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, C. *, U I.

RIGOLLOT, *, U I.

COUTURIER, *, U I., †.

Professeurs

MM. DULAC, *, U I., *Calcul différentiel et intégral.*

DOUIN, *, **, U I., *Botanique.*

MEUNIER, O. *, U I., *Chimie industrielle.*

SIRE, *, U I., †, *Mécanique rationnelle et appliquée.*

VANEY, *, U I., †, *Zoologie.*

CARDOT, *, U I., *Physiologie générale.*

ROMAN, *, U I., *Géologie.*

LOCQUIN, *, U I., *Chimie générale.*

LONGCHAMBON, *, **, U I., †, *Minéralogie.*

DÉJARDIN, *, U I., *Physique générale.*

SOLLAUD, U I., *Zoologie.*

THIBAUD, U A., *Physique expérimentale.*

LEMARCHANDS, *, U I., *Chimie appliquée.*

EYRAUD, U I., *Mathématiques.*

FROMAGEOT, U A., *Chimie biologique.*

AUMÉRAS, U A., *Chimie physique.*

Maitres de conférences et chargés de cours

MM. DŒUVRE, U I., *Chimie organique.*

PRETTE, *Chimie.*

KUHNER, *Botanique.*

LAVAL, *Minéralogie.*

Maitres de conférences adjoints

M. BONNET, *, U I., *Zoologie générale et agricole.*

Chargés de cours complémentaires

Mlle BACHRACH, U I., *Physiologie.*

MM. DUFAY, U I., *Astronomie et Physique supérieure.*

VIRET, U I., *Etude des roches.*

RANSON, *Géométrie supérieure.*

TRONCHET, U A., *Botanique.*

MAYET, *, U I., †, *Anthropologie.*

PELOSSE, U I., *Sériciculture.*

DARESTE DE LA CHAVANNE, U I., *Géographie physique.*

SEYEWETZ, *, U I., *Matières colorantes artificielles.*

Secrétaire

M. ROUX, U A.



A MES PARENTS

A M. LE PROFESSEUR MEUNIER,
Directeur de l'Ecole de Chimie industrielle
de Lyon

*qui nous a fait l'honneur d'accepter
la présidence de cette thèse,
témoignage de très respectueuse
reconnaissance.*

A MM. LES PROFESSEURS
DÉJARDIN et AUMÉRAS,

*qui ont bien voulu faire partie de
notre jury de thèse,
témoignage de profonde gratitude.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

CHAPITRE PREMIER

I N T R O D U C T I O N

Les solutions colloïdales et les suspensions constituent des milieux extrêmement complexes dont les propriétés se modifient sous un grand nombre d'influences, et même évoluent d'une manière en apparence spontanée par simple vieillissement. Elles ont fait l'objet d'un nombre considérable de recherches depuis qu'à la suite des travaux de Baudrimont, de Semli et de Graham l'attention des chimistes a été appelée sur eux. Les méthodes de la chimie ordinaire ne fournissant à leur sujet que des renseignements très insuffisants et d'une interprétation fort délicate, on a principalement suivi les multiples transformations dont elles peuvent être l'objet à l'aide de déterminations physiques ou physico-chimiques. Les mesures de densité optique, de pression osmotique, de tension superficielle, d'indice de réfraction, de polarisation en lumière diffusée, de constante diélectrique, de susceptibilité magnétique, etc., ont fourni à leur égard d'importants renseignements.

Bien que les déterminations viscosimétriques aient déjà été largement utilisées par un grand nombre de chercheurs, il nous a paru qu'elles n'avaient peut-être pas encore fourni sur les propriétés des solutions colloïdales tous les renseignements qu'on pouvait en espérer et qu'il y avait place pour un travail d'ensemble sur les propriétés des solutions colloïdales suivies par des mesures de viscosité.

De nombreux travaux d'ordre théorique ont tenté de rattacher les propriétés des solutions colloïdales ou des suspensions à quelques-uns des paramètres permettant de caractériser la constitution de ces milieux. Dans le présent chapitre, destiné à servir d'introduction à l'exposé de nos recherches, nous nous proposons, après avoir très brièvement rappelé quelques notions classiques concernant les

mesures de viscosité, de résumer ces travaux en nous efforçant de dégager quelques conclusions susceptibles de nous servir de guide dans nos recherches.

1. — Généralités sur les mesures de viscosité

Le coefficient de viscosité d'un fluide (liquide ou gaz) mesure la force de frottement qui s'exerce par centimètre carré entre deux couches planes du fluide situées à un centimètre de distance et animées l'une par rapport à l'autre d'une vitesse de translation d'un centimètre/seconde.

L'unité C.G.S. de viscosité a reçu le nom de poise en l'honneur de Poiseuille à qui l'on doit les premières recherches précises sur la viscosité des liquides. Mais le plus souvent, et c'est ce que nous ferons généralement au cours de ce travail, on peut se contenter d'envisager les viscosités relatives rapportées à un fluide étalon (généralement l'eau, ou encore le liquide intermicellaire dans le cas des solutions colloïdales).

La vitesse d'écoulement d'un liquide dans un tube étroit est donnée par la formule de Poiseuille :

$$q = \frac{\pi P r^4}{8 \eta l} t \quad (1)$$

où q désigne le volume du liquide écoulé pendant le temps t , P la pression qui s'exerce sur le liquide, l la longueur du tube de rayon r . Cette formule ne s'applique d'ailleurs qu'à des tubes longs et fins et pour des vitesses d'écoulement assez faibles.

Pour comparer la viscosité d'un liquide à celle d'un autre pris comme liquide étalon on utilise habituellement des tubes verticaux dans lesquels les liquides s'écoulent sous l'action de leur propre poids. Dans ces conditions, les temps nécessaires à l'écoulement d'un même volume de différents liquides sont proportionnels aux coefficients de viscosité, et en raison inverse des densités d de ces liquides. On a :

$$t = \frac{1}{k} \cdot \frac{\eta}{d}$$

ou $\eta = k d t \quad (2)$

k désignant un coefficient qui dépend du tube utilisé et qu'on peut déterminer par des mesures faites sur un liquide de viscosité connue, l'eau par exemple.

En désignant par η_0 la viscosité du liquide étalon auquel on rapporte les mesures de viscosité, par d_0 la densité de ce liquide, et par t_0 sa durée d'écoulement dans le tube viscosimétrique utilisé, l'équation (2) appliquée à ce liquide étalon donne :

$$\eta_0 = k d_0 t_0 \quad (3)$$

En sorte que la viscosité η/η_0 du liquide étudié par rapport au liquide étalon sera fournie par la relation :

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{d t}{d_0 t_0}$$

Il est essentiel d'opérer à une température rigoureusement constante, car la viscosité variant beaucoup avec la température, la moindre variation de température peut entraîner une erreur importante de la viscosité. D'autre part, la formule (1) indiquée par Poiseuille n'est applicable que dans le cas où l'écoulement est très lent (écoulement visqueux) et peut devenir notablement inexacte dans le cas d'écoulement trop rapide (écoulement tourbillonnaire) ; il est donc indispensable de n'utiliser que des écoulements assez lents pour être à l'abri de cette cause d'erreur, et nous avons observé avec soin cette précaution pour toutes nos déterminations.

Les modèles de tubes les plus couramment utilisés pour ces mesures, les seuls qui nous ont servi au cours de notre travail, sont ceux d'Ostwald et de Baume-Vigneron.

Le viscosimètre d'Ostwald est constitué par un tube en U dont l'une des branches est capillaire, comportant un renflement sur chacune des branches. On introduit le liquide dans la grosse branche jusqu'à ce que le renflement qu'elle porte à sa partie inférieure soit entièrement rempli. On aspire par la branche étroite de manière à faire monter le liquide au-dessus du repère A situé à la partie supérieure du renflement que porte cette branche. L'appareil étant disposé bien verticalement, on note la durée nécessaire pour que, par suite de l'écoulement du liquide, le niveau passe du repère A au repère B.

Le viscosimètre Baume-Vigneron est constitué par un tube étroit à la partie supérieure duquel est soudé un renflement que termine un tube d'aspiration. L'appareil porte deux points de repère *a* et *b* situés l'un au-dessus, l'autre au-dessous du renflement. La mesure consiste à déterminer la durée nécessaire à l'écoulement du liquide du niveau *a* au niveau *b*.

On peut également mesurer la viscosité d'un liquide en observant l'amortissement d'un disque circulaire oscillant au sein de ce liquide, ou encore l'angle dont tourne un cylindre soutenu par un fil de torsion plongeant dans un cylindre creux coaxial qui contient le liquide et est animé d'un mouvement de rotation uniforme.

Lecomte du Nouy a mis au point un viscosimètre basé sur ce dernier principe, qui permet de faire rapidement des mesures précises sur des quantités très faibles de liquide et se prête particulièrement à l'étude de solutions colloïdales : le cylindre extérieur dans lequel on introduit le liquide est entraîné à une vitesse constante, relativement faible ; le cylindre intérieur ou plongeur, suspendu à un fil fin porte un miroir et est muni d'un dispositif d'amortissement efficace. L'ensemble est immergé dans un bain d'huile maintenu à une température invariable.

2. — *Considérations générales sur la viscosité des solutions colloïdales et examen de quelques-uns des facteurs dont peut dépendre cette viscosité*

Toutes les solutions colloïdales ont une viscosité supérieure à celle du liquide utilisé comme solvant, ou d'une manière plus précise, à celle du liquide intermicellaire susceptible d'être isolé par ultrafiltration de la solution colloïdale. La présence des particules du colloïde entraîne donc une augmentation de la viscosité. Cette augmentation croît avec la concentration, mais beaucoup moins vite en général pour les colloïdes lyophobes que pour les colloïdes lyophiles. Tandis que les viscosités des solutions de colloïdes lyophobes sont sensiblement proportionnelles à leur concentration, il n'en est plus ainsi pour les solutions de colloïdes lyophiles dont la viscosité croît souvent de plus en plus vite à mesure qu'augmente la concentration, en sorte que sous de fortes concentrations les solutions de colloïdes lyophiles peuvent être extrêmement visqueuses.

On attribue généralement ces énormes viscosités au gonflement des particules colloïdales dans le solvant, ce qui justifierait la dénomination de colloïdes lyophiles. En réalité, d'après J. Duclaux¹,

1. J. DUCLAUX, *Viscosité et rigidité des liquides*, Société d'éditions scientifiques, Paris, 1930, p. 49.

s'il paraît bien probable qu'il y ait fixation de molécules du solvant sur les particules du colloïde, il ne semble pas qu'on puisse expliquer ainsi les accroissements parfois énormes de leur viscosité. En effet, d'une part le nombre des molécules du solvant qu'il faudrait supposer fixées sur chaque particule du colloïde atteint dans bien des cas des valeurs inacceptables, d'autre part il semble n'y avoir aucune relation entre la viscosité et l'affinité des particules pour le solvant.

D'après Duclaux les valeurs anormalement grandes que prend la viscosité dans certaines solutions colloïdales tiennent à ce qu'il est impossible d'éliminer l'influence de la rigidité dans les mesures de viscosité, ce qui en fausse les résultats.

Ces critiques de Duclaux, dont on ne saurait méconnaître l'intérêt, ne sont pas admises cependant par tous les physico-chimistes. Se basant sur le fait qu'un grand nombre de colloïdes se gonflent dans le solvant avant la dispersion, beaucoup d'entre eux estiment raisonnable de penser que l'association entre le solvant et le corps dissous persiste dans les particules dissoutes ¹.

Ainsi Kirchhoff ² a constaté l'existence d'un parallélisme entre le degré de gonflement des substances colloïdales et la viscosité des sols qu'elles peuvent fournir. Les solvants pour lesquels le gonflement a la plus grande valeur étant aussi ceux qui fournissent des solutions dont la viscosité est la plus grande, ce qui s'accorde, tout au moins qualitativement, avec l'idée qu'une grande viscosité peut être rattachée à un degré élevé de solvation.

Certains auteurs interprètent les valeurs anormalement élevées de la viscosité des solutions de colloïdes hydrophiles en admettant que les molécules ou les particules de la phase dispersée se disposent

1. En particulier, un tel gonflement peut être constaté sur le caoutchouc mis en présence d'hydrocarbures ou de leurs produits de substitution chlorés tels que le tétrachlorure de carbone ou le tétrachloréthane. La quantité totale du solvant utilisé pendant le gonflement qui précède la dispersion peut être mesurée en enfermant le caoutchouc dans un vase à parois perméables au solvant et imperméables au caoutchouc. Des expériences de ce genre ont été exécutées par POSNJAK (*Koll. Beih.* 3, 1912, p. 417) qui a constaté que le caoutchouc gonfle plus fortement dans les solvants contenant du chlore que dans les simples hydrocarbures. Les gonflements ainsi observés semblent indiquer que pour le caoutchouc les coefficients d'imbibition pourraient atteindre des valeurs de l'ordre de 40.

2. KIRCHHOFF, *Koll. Zeitschr.* 15, 1914, p. 30.

en agrégats formés de longues files ramifiées ¹ de manière que la phase dispersée constituerait une sorte de réseau continu. Cependant, il ne semble pas qu'aucune étude mathématique de tels réseaux ait été tentée jusqu'ici.

Des considérations précédentes, il convient de rapprocher les résultats obtenus par Staudinger ² sur la viscosité des solutions dans lesquelles les molécules dissoutes sont des molécules à longue chaîne. Cet auteur a montré que, pour les paraffines et toutes les molécules à longue chaîne qui en dérivent, on peut admettre une loi linéaire :

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = K_1 Mc$$

$$\text{ou } \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = K_2 Lc$$

M désignant la masse de la molécule dissoute, L sa longueur et c la concentration en poids. En comparant des corps de même type, par exemple toutes les paraffines, c sera proportionnel à la concentration en groupes CH². C'est ce que Staudinger appelle la concentration en molécules primaires, et que Mathieu, pour éviter toute ambiguïté, propose de désigner sous le nom de concentration en groupes constitutifs. Si donc on étudie des substances de même type, telles que celles qui peuvent être obtenues par polymérisation à partir d'un même groupement constitutif, on voit que pour d'égales valeurs de la concentration c, c'est-à-dire pour d'égales concentrations en groupes constitutifs, l'expression $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$ varie linéairement avec la longueur L de la molécule formée par l'enchaînement des groupes constitutifs. Cette loi a été vérifiée par Staudinger pour les paraffines, les polyoxyméthylènes ; et le même auteur l'a étendue au cas de la cellulose et à celui du caoutchouc. Cependant, dans ce dernier cas, elle fournit des nombres plus élevés que ceux qui ont pu être déduits par des méthodes purement chimiques, notamment par Haworth et Hirst ³.

1. J.-W.-Mc BAIN, *J. Phys. Chem.* 30, 1926, p. 239.

2. STAUDINGER, *Bulletin de la Société chimique de France*, t. 49, 1931, p. 1267.

3. On trouvera l'analyse des diverses formules analogues à celles de Staudinger, proposées par d'autres auteurs, dans MATHIEU, *La gélatinisation des nitrocelluloses*, Hermann éditeur, Paris, 1936, p. 59.

3. — *Relation entre la viscosité des solutions colloïdales et le volume total des particules en suspension*

Parmi les facteurs susceptibles d'influer sur la viscosité des solutions colloïdales, l'un des plus importants semble être le volume total φ occupé par les particules contenues dans l'unité de volume de la suspension. L'influence de ce facteur a fait notamment l'objet d'importantes recherches théoriques d'Einstein.

Einstein ¹ a établi une formule donnant l'accroissement de viscosité produit par des particules solides de forme sphérique, indéformables, en suspension dans un liquide, sous une faible concentration :

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5 \varphi) \quad (4)$$

où η_0 est le coefficient de viscosité du liquide utilisé comme solvant, η le coefficient de viscosité de la suspension, et φ le volume des particules contenues dans l'unité de volume de la suspension.

D'après cette formule, la viscosité dépend seulement du volume total des particules et non de leur volume individuel, c'est-à-dire du degré de dispersion de la matière. Cette conséquence a été vérifiée par Bancelin ² sur des suspensions de granules de gomme gutte de diamètres divers, obtenus par centrifugation fractionnée. Cet auteur a constaté que pour des concentrations ne dépassant pas 3 pour 100, les viscosités sont indépendantes du diamètre des granules, et varient linéairement avec la concentration comme l'indique la formule d'Einstein ; au delà de 3 %, les viscosités croissent plus vite que ne l'indique cette formule. Les mesures de viscosité faites par Oden sur des solutions colloïdales de soufre diversement concentrées, dont les particules avaient des diamètres de 0,1 à 0,01 μ n'ont pas fourni des résultats en accord avec la formule d'Einstein : les viscosités ne croissent pas linéairement avec la concentration, et, à égalité de concentration, la suspension à granules plus fins a la plus grande viscosité. J. Duclaux et M^{lle} Sachs ³ étudiant des suspensions de carborundum et d'iode de plomb, ont constaté que le coefficient a de la formule :

$$\eta = \eta_0 (1 + a \varphi) \quad (5)$$

1. A. EINSTEIN, *Ann. der Phys.*, t. 19, 1906, p. 289.

2. BANCELIN, *C.R.*, t. 152, 1911, p. 1382.

3. J. DUCLAUX et M^{lle} SACHS, *Journal de Chimie Physique*, t. 28, 1931, p. 511.

n'est pas égal à 2,5 comme le voudrait la formule d'Einstein, mais à 19 pour le carborundum et 5 pour l'iodure de plomb ; de plus ce coefficient semble varier avec le gradient de vitesse et la dimension des particules. Sur un sol d'or préparé par la méthode de Brédig et concentré jusqu'à une teneur de 25 grammes d'or par litre, M^{lle} Sachs ¹ a trouvé pour a une valeur égale à 35.

On attribue souvent les écarts entre les résultats expérimentaux et les prévisions de la formule d'Einstein à une fixation de liquide par les particules dont le volume augmenterait ainsi d'une manière variable avec la concentration. L'accroissement relatif de volume produit par la fixation d'une pellicule liquide de même épaisseur étant d'autant plus important que les particules sont plus petites, on s'explique ainsi que dans les suspensions de soufre de même concentration la viscosité soit d'autant plus grande que les particules sont plus fines.

Cette hypothèse n'est pas partagée par J. Duclaux qui ne voit pas comment elle pourrait interpréter les résultats qu'il a obtenus sur les suspensions d'iodure de plomb ou de carborundum, c'est-à-dire de corps n'ayant aucune affinité pour l'eau. Cependant Bary ² a proposé d'utiliser la formule d'Einstein pour calculer le gonflement de granules colloïdaux par absorption du solvant. Si l'unité de volume du colloïde supposé sec absorbe un volume de solvant égal à a , on a :

$$\varphi = \varphi_0 (1 + a)$$

et la formule d'Einstein devient :

$$\eta = \eta_0 [1 + 2,5 \varphi_0 (1 + a)]$$

formule qui permet de calculer a et d'en suivre les variations avec la concentration et l'âge de la solution.

Il convient de remarquer que pour établir la formule (4) Einstein a admis que la suspension était constituée par des particules sphériques sous une concentration très faible. Smoluchowski a indiqué qu'il fallait multiplier φ par un facteur a habituellement supérieur à 2,5, lorsque la concentration et par suite la viscosité deviennent considérables ; la formule suivante due à Kunitz ³ re-

1. M^{lle} SACHS, *Journal de Chimie Physique*, t. 29, 1932, p. 280.

2. BARY, *Les colloïdes*, Dunod éditeur, Paris, 1933, p. 431.

3. KUNITZ, *Journ. Gen. Physiol.*, t. 9, 1926, p. 715 ; t. 10, 1927, p. 811.

présente alors mieux que celle d'Einstein les résultats expérimentaux :

$$\eta = \eta_0 \frac{1 + 0,5 \varphi}{(1 - \varphi)^4} \quad (6)$$

Pour de faibles valeurs de φ , la formule de Kunitz se rapproche de celle d'Einstein, mais avec un coefficient numérique différent ; pour des valeurs de φ suffisamment petites vis-à-vis de l'unité, on peut limiter à ses deux premiers termes le développement de la formule du binôme $(1 - \varphi)^4$ en sorte que l'on a :

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1 + 0,5 \varphi}{1 - 4 \varphi}$$

soit très sensiblement :

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 4,5 \varphi$$

On peut également utiliser la formule d'Arrhénius¹ :

$$\log \frac{\eta}{\eta_0} = a \varphi \quad (7)$$

a désignant une constante. Comme celle d'Einstein, toutes les formules que nous venons de mentionner rattachent la viscosité au volume occupé par les particules dans la solution. Si dans celle d'Arrhénius on fait intervenir les logarithmes népériens, il est facile de voir qu'elle se relie directement pour les solutions étendues à la formule d'Einstein. On a en effet :

$$\log_e \frac{\eta}{\eta_0} = \log_e \frac{\eta_0 + \eta - \eta_0}{\eta_0} = \log_e \left(1 + \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \right)$$

Si η est peu différent de η_0 , de manière que $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$ soit petit vis-à-vis de l'unité, l'expression du logarithme peut être développée en série en fonction de $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$, le développement étant limité au premier terme, en sorte qu'on a très sensiblement :

$$\log_e \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

L'équation (7) devient alors :

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = a \varphi$$

et se confond ainsi avec la formule (5). Nous prendrons donc dans le cas le plus général :

1. ARRHENIUS, *Biochem. Journ.*, t. 11, 1917, p. 112.

$$\log_e \frac{\eta}{\eta_0} = a \varphi$$

a désignant un coefficient identique à celui qui intervient dans la formule (5), à laquelle se réduit la formule précédente quand η diffère peu de η_0 .

En résumé, si la formule d'Einstein était exacte, le coefficient de proportionnalité entre $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$ et φ devrait être égal à 2,5, mais d'après ce que nous venons d'indiquer on peut toujours admettre que le coefficient a de la formule d'Arrhénius est égal à celui intervenant dans la formule (5) que nous appellerons : formule d'Einstein généralisée, car la valeur du coefficient qu'elle comporte n'y est pas précisée. D'ailleurs la valeur de ce coefficient n'interviendra pas dans les considérations théoriques que nous allons maintenant développer.

De nombreuses autres formules ont été proposées pour relier la viscosité d'une suspension à celle du solvant et au volume total occupé par les particules. Sans songer à faire ici un examen détaillé de ces formules, nous mentionnerons encore quelques-unes d'entre elles parmi celles qui sont le plus souvent citées. Hess ¹ par des considérations théoriques a établi la relation :

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 - a \varphi} \quad (8)$$

qui se réduit à la formule d'Einstein généralisée dans le cas de suspensions peu concentrées puisque, pour de faibles valeurs de φ , on aurait très sensiblement :

$$\frac{\eta_0}{1 - a \varphi} = \eta_0 (1 + a \varphi)$$

Baker ² a utilisé la relation :

$$\eta = \eta_0 (1 + a c)^n \quad (9)$$

a et n désignant des constantes. Pour de faibles valeurs de c , on peut limiter le développement de la formule du binôme à ses deux premiers termes, ce qui fournit :

$$\eta = \eta_0 (1 + n a c)$$

et comme la concentration c est proportionnelle au volume φ qu'occupent les particules contenues dans l'unité de volume de la sus-

1. HESS, *Koll. Zeitsch.* 27, 1920, p. 1.

2. F. BAKER, *Trans. Chem. Soc.*, 103, 1913, p. 1665.

pension, on retrouve encore pour les suspensions faiblement concentrées la formule d'Einstein généralisée.

Pour les dispersions de particules liquides ou élastiquement déformables, occupant un volume de plus de la moitié du volume total, Hatschek ¹ a indiqué la relation suivante, applicable seulement d'ailleurs dans des conditions particulières :

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 - \sqrt[3]{\varphi}} \quad (10)$$

φ étant ici astreint à être plus grand que 0,5.

En laissant de côté la formule d'Hatschek d'un type un peu spécial, on voit que toutes les formules proposées établissent une relation entre la viscosité relative η/η_0 de la suspension par rapport au liquide intergranulaire et le volume global φ occupé par les particules contenues dans l'unité de volume de la suspension, qu'on peut écrire dans le cas le plus général, en désignant par f une fonction arbitraire :

$$\frac{\eta}{\eta_0} = f(\varphi)$$

Pour les faibles valeurs de φ , la fonction peut toujours se développer en série suivant les puissances croissantes de φ et, dans le cas de suspensions peu concentrées, le développement en série pourra être limité aux deux premiers termes :

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + a\varphi$$

Ainsi la forme de la fonction proposée par Einstein peut être considérée comme une conséquence de la simple hypothèse que la viscosité relative dépend uniquement du volume global des particules. La formule d'Einstein ne présente comme intérêt spécial que de préciser la valeur du coefficient a pour le cas où les particules sont sphériques et parfaitement rigides ; on a vu d'ailleurs que, selon les recherches de Duclaux et de ses collaborateurs, cette valeur est rarement vérifiée par les mesures ; il semblerait donc assez naturel d'adopter la formule (5), le coefficient a pouvant avoir une valeur différente suivant la nature des suspensions.

Smoluchowski ² dans un travail remarquable a envisagé théoriquement l'influence exercée par l'électrisation des particules.

1. HATSCHEK, *Koll. Zeitschr.*, t. 8, 1911, p. 34.

2. M. V. SMOLUCHOWSKI, *Koll. Zeitsch.*, t. 18, 1916, p. 194.

Si l'on songe que les granules de toutes les suspensions et des solutions colloïdales sont électrisés, on conçoit l'intérêt que présentent ces considérations. Dans le cas de particules sphériques, en suspension dans un liquide, il a obtenu une équation identique à celle d'Einstein, mais comportant un terme supplémentaire destiné à tenir compte de l'électrisation des particules :

$$\eta = \eta_0 \left[1 + 2,5 \varphi \left(1 + \frac{D \xi^2}{2 \pi \lambda \eta r^2} \right) \right] \quad (11)$$

dans laquelle λ représente la conductivité spécifique par cm^3 de liquide, r le rayon des particules, ξ la différence de potentiel dans la double couche, D la constante diélectrique du liquide. On remarquera que le rayon des particules intervient dans l'équation, et que le terme entre parenthèses croît quand le rayon décroît, c'est-à-dire que la viscosité, toutes autres choses demeurant les mêmes, est d'autant plus grande que les particules sont plus fines.

4. — Relations entre la viscosité et la concentration

De nombreuses formules ont également été proposées pour relier la viscosité d'une solution colloïdale à sa concentration. En réalité, si le volume occupé par les particules en suspension peut être regardé comme proportionnel à la concentration, tout au moins dans d'assez larges limites de cette concentration, les lois reliant la viscosité à la concentration se rattacheront plus ou moins directement à celles qui relient la viscosité au volume occupé par les particules contenues dans l'unité de volume de la suspension dont nous avons donné un bref aperçu dans le paragraphe précédent. En généralisant la formule d'Arrhénius, nous nous arrêterons à la relation suivante :

$$\log_e \frac{\eta}{\eta_0} = A c + B c^2$$

qui peut s'écrire :

$$\frac{1}{c} \log_e \frac{\eta}{\eta_0} = A + B c \quad (12)$$

et dont la vérification peut être tentée en représentant sur un graphique les valeurs de $1/c \log_e \eta/\eta_0$ en fonction de c . Si la relation précédente est vérifiée, ce qui est le cas, comme nous le verrons par la suite pour un certain nombre de suspensions, tout au moins tant que la concentration ne devient pas considérable, les points

figuratifs se placent sur une droite dont l'ordonnée à l'origine et le coefficient angulaire font connaître les paramètres A et B. Comme le terme Bc est généralement petit vis-à-vis de A pour de très faibles concentrations, le second membre de l'équation (12) peut être réduit à son premier terme et comme $\log_e \eta/\eta_0$ se réduit alors lui-même à $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$, la relation devient :

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} = A \quad (13)$$

Ainsi le coefficient A, ordonnée à l'origine de la droite et plus généralement de la courbe représentant $1/c \log_e \eta/\eta_0$ en fonction de c , a une signification théorique simple. Il représente la limite vers laquelle tend, pour de très faibles concentrations, l'expression $1/c \log_e \eta/\eta_0$. L'intérêt que présente la considération de la constante A pour caractériser la viscosité d'une solution colloïdale ou d'une suspension, c'est que, exprimant la limite vers laquelle tend une propriété liée à la viscosité pour une concentration nulle de la solution, on peut la considérer comme indépendante de la rigidité qui apparaît dans beaucoup de solutions colloïdales au fur et à mesure que croît la concentration et qui perturbe les mesures de viscosité. Même dans le cas où les valeurs de η/η_0 n'exprimeraient pas uniquement la viscosité des solutions colloïdales étudiées, par suite d'une intervention de la rigidité, il semble légitime d'admettre que l'influence de la rigidité ne se fera sentir que sur le terme B de la formule (12) et n'influera pas sur le terme A représentant la limite vers laquelle tend l'expression $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c}$ pour une concentration nulle de la solution.

5. — *Combinaison entre les mesures de viscosité et les mesures d'absorption lumineuse*

Les solutions colloïdales qui, comme l'avait indiqué Graham¹, dès ses premières recherches, sont le siège d'une évolution incessante, éprouvent des transformations au cours desquelles les granules grossissent soit par accolement mutuel, soit par gonflement dans le solvant, soit par un processus plus complexe au cours duquel interviennent à la fois un accolement et un gonflement des granules.

1. GRAHAM, *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. LXV, 1862, p. 129.

A. Boutaric ¹ a montré qu'on pouvait obtenir d'intéressants renseignements sur la nature et le mécanisme de ces transformations à l'aide de mesures simultanées portant sur l'absorption lumineuse et la viscosité des solutions colloïdales.

La théorie repose sur le rapprochement des formules qui établissent une relation entre la viscosité des suspensions et le volume total des particules contenues dans l'unité de volume, avec d'autres formules qui, comme celle de lord Rayleigh, relie l'absorption de ces suspensions pour les radiations lumineuses avec le nombre et le volume individuel des particules.

Étant donné un milieu trouble, formé de petites particules sphériques et sans couleur propre, en suspension dans un fluide, lord Rayleigh ² a montré que le coefficient d'absorption lumineuse ou densité optique, relatif à une radiation monochromatique, peut s'exprimer par une relation de la forme :

$$h = A N v^2 \frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2 n_0^2}$$

N désignant le nombre des particules par unité de volume, v le volume des particules individuelles, n l'indice de la matière qui les constitue, n_0 l'indice du fluide où elles sont en suspension et A une constante dépendant de la longueur d'onde de la radiation utilisée.

a) Lorsque, au cours de la transformation éprouvée par la solution colloïdale, les particules s'accroissent entre elles sans que le liquide dans lequel elles sont en suspension participe au phénomène, le volume d'une particule résultante peut être considéré comme égal à la somme des volumes des particules qui se sont réunies. L'indice de la matière qui constitue les particules n'étant pas modifié par la transformation, et le volume total des particules, égal à $N v$, demeurant également constant, on voit que le coefficient h est proportionnel à v , volume des particules individuelles, du moins tant que ce volume reste assez petit pour que la formule de lord Rayleigh soit applicable.

1. A. BOUTARIC, *Bulletin de la Société Chim. de France*, 4^e série, t. 49, 1931, p. 389 ; — *C.R.*, t. 191, 1930, p. 1332 ; et t. 207, 1938, p. 802 ; — *Association française pour l'avancement des sciences*, 58^e session, 1934, p. 58.

2. J.-W. STRUTT (plus tard Lord Rayleigh), *Philosophical Magazine*, t. XLI, 1871, p. 107 et 214 ; Lord RAYLEIGH, *ibid.*, 5^e série, t. XLVII, 1899, p. 375.

b) Lorsque le nombre des particules demeure invariable et que celles-ci grossissent en fixant, par une sorte de gonflement, le liquide dans lequel elles sont en suspension, l'indice de la matière qui constitue les particules est modifié au fur et à mesure que se produit le grossissement. Par un calcul simple basé sur l'application de la loi dite des mélanges à la variation d'indice qu'éprouve la matière des particules, on peut montrer que l'expression :

$$v \frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2}$$

conserve une valeur invariable au cours du gonflement, en sorte que le coefficient h est encore proportionnel à chaque instant, au volume moyen v des particules.

c) Bien entendu, les résultats précédents subsistent pour une évolution complexe mettant en jeu simultanément un accolement de particules et un gonflement de celles-ci par le solvant. Dans tous les cas, le coefficient h peut être considéré comme sensiblement proportionnel au volume moyen v des particules individuelles :

$$h = k v \quad (14)$$

D'après la formule d'Einstein généralisée, on a :

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = a \varphi \quad (15)$$

En comparant les relations (14) et (15) on obtient :

$$\frac{1}{h} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{a}{k} \frac{\varphi}{v} \quad (16)$$

On voit que le coefficient :

$$\omega = \frac{1}{h} \cdot \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad (17)$$

est proportionnel au quotient φ/v du volume total des particules contenues dans l'unité de volume de la suspension par le volume d'une de ces particules, c'est-à-dire proportionnel au nombre des particules contenues dans l'unité de volume de la suspension.

Dans le cas de suspensions concentrées, pour lesquelles η est très différent de η_0 , il conviendra d'adopter d'autres formules que celle d'Einstein pour relier la viscosité au volume total des particules. En admettant celle d'Arrhénius, on aura :

$$\log_e \frac{\eta}{\eta_0} = a \varphi \quad (15 \text{ bis})$$

La combinaison des formules (14) et (15 bis) donnera alors :

$$\frac{1}{h} \log_e \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{a}{k} \cdot \frac{\varphi}{v} \quad (16 \text{ bis})$$

qui montre que l'expression :

$$\frac{1}{h} \log_e \frac{\eta}{\eta_0}$$

est proportionnelle au nombre des particules diffusantes contenues dans l'unité de volume de la suspension. On est ainsi conduit à adopter pour le facteur ω l'expression :

$$\omega = \frac{1}{h} \cdot \log_e \frac{\eta}{\eta_0} \quad (17 \text{ bis})$$

qui pour des solutions dont la viscosité η diffère peu de la viscosité η_0 du solvant se réduit à la formule plus simple (17) et convient par suite dans tous les cas.

En résumé, la mesure du coefficient d'absorption lumineuse ou densité optique h relatif à une radiation de longueur d'onde déterminée, permet de suivre comment varie le volume moyen des particules individuelles au cours de l'évolution d'une solution colloïdale, tandis que l'étude de la viscosité relative η/η_0 renseigne sur la variation du volume global des particules contenues dans l'unité de volume de la suspension, et que le quotient :

$$\omega = \frac{1}{h} \cdot \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

ou dans le cas le plus général :

$$\omega = \frac{1}{h} \cdot \log_e \frac{\eta}{\eta_0}$$

fait connaître la variation qu'éprouve au cours de l'évolution le nombre total N des particules contenues dans l'unité de volume.

6. — Détermination de la densité des grains d'une suspension

Connaissant la concentration pondérale d'une suspension, c'est-à-dire la masse c de colloïdes contenue dans l'unité de volume de la suspension, le colloïde étant supposé non imbibé de solvant (c'est-à-dire pris à l'état sec s'il s'agit d'hydrosols ou de suspensions aqueuses), il est possible de calculer le volume φ qu'occuperait l'ensemble des particules du colloïde contenues dans l'unité de volume de la suspension et prises à l'état sec, à condition de connaître la masse spécifique ou densité absolue δ de la matière du colloïde

non imbibée de solvant. On conçoit par là l'intérêt qu'il peut y avoir souvent à connaître la densité δ des granules d'une suspension.

Nous avons pu dans certains cas l'obtenir à l'aide d'une méthode indiquée autrefois par J. Perrin ¹ à partir de mesures portant sur la densité de la suspension et sur la concentration des granules, à condition toutefois qu'il soit légitime d'admettre que le volume de la suspension est égal à la somme des volumes des granules et du volume du liquide intermicellaire, le mélange ne donnant lieu à aucune contraction.

Soit D la masse d'un cm^3 d'une suspension renfermant une masse c de granules obtenue par pesée du résidu sec ; si δ représente la densité de la matière constituant les granules, la masse c de ces granules occupe le volume c/δ et le liquide intermicellaire présent dans la solution occupe un volume $1 - c/\delta$; en désignant par D_0 la densité du liquide intermicellaire (qui le plus souvent peut être prise égale à celle de l'eau), on a ainsi l'équation :

$$c + \left(1 - \frac{c}{\delta}\right) D_0 = D$$

La mesure de D , D_0 et c permet d'obtenir la valeur δ de la densité des granules.

Il n'est pas douteux que cette méthode implique une condition dont on n'est pas certain qu'elle soit réalisée et les indications qu'elle fournit sont toujours assez aléatoires ; mais dans bien des cas c'est la seule qu'il soit possible d'utiliser. Aussi convient-il de comparer, lorsque cela est possible, les résultats qu'elle fournit à ceux qu'on obtient par des mesures usuelles de densité pratiquées sur le corps en suspension pris à l'état de masse compacte ; le résultat ainsi obtenu est d'ailleurs lui aussi toujours aléatoire, car rien n'indique que la densité de la matière à l'état de fins granules soit égale à celle de la même matière à l'état de masse compacte ordinaire.

7. — Coefficient de gonflement

Les remarques précédentes conduisent à penser que le volume $\varphi_0 = \frac{c}{\delta}$ occupé par la matière même des granules contenus dans l'unité de volume d'une suspension ne paraît jamais connu avec

1. J. PERRIN, *Annales de chimie et de physique*, t. 18, 1909, p. 38.

une grande précision ; il en est bien entendu de même du quotient φ/φ_0 entre le volume occupé réellement par l'ensemble des granules et celui qui revient au seul colloïde, quotient que l'on peut considérer comme représentant le coefficient de gonflement de la matière du colloïde dans le milieu où elle est en suspension ; à l'incertitude sur la valeur de φ_0 s'ajoute même l'incertitude relative à la valeur de φ toujours difficile à connaître. On peut tenter d'en obtenir tout au moins une valeur approchée en utilisant l'une des relations qui ont été proposées entre φ et la viscosité relative η/η_0 .

Nous avons vu que pour des valeurs de φ suffisamment petites, la formule de Kunitz conduit à :

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = 4,5 \varphi$$

qu'on peut écrire :

$$\lim. \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \varphi} = 4,5 \quad (18)$$

tandis que celle d'Einstein fournit :

$$\lim. \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \varphi} = 2,5 \quad (18 \text{ bis})$$

Or l'ordonnée à l'origine A de la courbe représentant $\frac{1}{c} \log_e \frac{\eta}{\eta_0}$ en fonction de la concentration c fait connaître ainsi qu'on l'a mentionné plus haut (paragraphe 4) la limite vers laquelle tend pour de très faibles concentrations l'expression $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c}$:

$$\lim. \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} = A \quad (13)$$

Comparant la relation (13) avec les relations (18) et (18 bis) on obtient :

$$\varphi = \frac{A c}{4,5} \quad (19) \text{ pour la formule de Kunitz.}$$

$$\varphi = \frac{A c}{2,5} \quad (19 \text{ bis}) \text{ pour la formule d'Einstein.}$$

Le volume φ_0 de la matière à l'état sec que renferme l'unité de volume de la suspension étant :

$$\varphi_0 = \frac{c}{\delta}$$

on voit que le quotient φ/φ_0 du volume occupé par les particules contenues dans 1 cm³ de suspension par celui qu'occuperaient les mêmes particules prises à l'état sec a pour valeur :

$$\frac{\varphi}{\varphi_0} = \frac{A \delta}{4,5} \quad (20) \text{ si l'on admet la formule de Kunitz.}$$

$$\frac{\varphi}{\varphi_0} = \frac{A \delta}{2,5} \quad (20 \text{ bis}) \text{ si l'on admet la formule d'Einstein.}$$

Étant donné l'incertitude des déterminations permettant de connaître φ_0 et l'incertitude certainement encore plus grande relative à la détermination de φ à partir de formules dont la légitimité a soulevé de nombreuses discussions, on ne saurait avoir une grande confiance dans les valeurs φ/φ_0 du gonflement obtenues par la méthode que nous indiquons et dont les résultats ne seront jamais donnés, au cours de notre travail, qu'à titre indicatif. Cependant, lorsqu'on se propose simplement de suivre comment se modifie le coefficient de gonflement sous l'influence de divers facteurs agissant sur une même suspension, les erreurs commises sur la détermination de φ_0 n'ont pas d'influence sur les variations relatives du quotient φ/φ_0 ; d'autre part, on peut penser également que les erreurs systématiques dont sont affectées les valeurs de φ , resteront constantes sur une même série d'expériences, en sorte que les valeurs du quotient φ/φ_0 pourront permettre d'apprécier les variations relatives du gonflement, les seules véritablement intéressantes pour apprécier les modifications qu'éprouve le gonflement du colloïde au cours de l'évolution dont la solution colloïdale est le siège.

En effet, la formule d'Einstein généralisée qu'on peut écrire :

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \varphi} = a$$

combinée avec l'équation (13) fournit :

$$\varphi = \frac{A c}{a}$$

et conduit à :

$$\frac{\varphi}{\varphi_0} = \frac{A \delta}{a}$$

Même si a et δ ne sont pas connus avec précision, on voit que dans une série d'expériences portant sur une même suspension soumise à l'action de divers facteurs, le gonflement φ/φ_0 peut être regardé comme proportionnel au terme A , c'est-à-dire à l'ordonnée à l'origine des courbes qui représentent $\frac{1}{c} \log_e \frac{\eta}{\eta_0}$ en fonction de c .

CHAPITRE II

Étude des solutions colloïdales d'argile et des suspensions de bentonite

I. — SOLUTIONS COLLOIDALES D'ARGILE

8. — Argile utilisée

L'argile que nous avons utilisée dans nos recherches (constituée par des particules de dimensions inférieures à 2μ) a été extraite de l'horizon B d'un limon (terre à brique) par décalcification, dispersion en milieu légèrement sodique¹ et sédimentation ; elle renferme un aluminosilicate kaolinique avec environ 10 % de particules de quartz très fines. La concentration a été déterminée en évaporant la solution colloïdale dans l'étuve à 35°, puis dans le vide sec jusqu'à poids constant. La mesure du coefficient pH des solutions avant toute addition électrolytique a donné $\text{pH} = 3,53$.

9. — Etude de la viscosité en fonction de la concentration

Par dilution dans l'eau distillée d'une solution initiale renfermant 4,490 g. d'argile pour 100 cm³, nous avons préparé des suspensions de concentrations décroissantes dont nous avons déterminé les viscosités relatives par rapport à l'eau à la température de 26° au moyen d'un viscosimètre de Baume-Vigneron. Les densités étaient mesurées à la même température par la méthode du flacon. Dans le tableau I, on a indiqué : — 1° les concentrations c en grammes par cm³ des diverses suspensions étudiées ; — 2° la viscosité relative η/η_0 par rapport à l'eau ; — 3° l'expression :

$$\frac{1}{c} \log_e \frac{\eta}{\eta_0} .$$

1. A. DEMOLON, thèse, série A, Paris, 1926. Voir également : *La dynamique du sol*, Dunod, Paris, 1932, p. 67.

TABLEAU I

Viscosité des suspensions colloïdales d'argile à 26°

$c \times 10^2$	$\frac{\eta}{\eta_0}$	$\frac{1}{c} \log_e \frac{\eta}{\eta_0}$
0,898	1,139	14,46
1,1225	1,192	15,61
1,796	1,331	15,89
2,245	1,481	17,45
2,806	1,719	19,27
3,342	2,066	21,66
4,490	2,892	23,62

La viscosité augmente rapidement avec la concentration, la variation étant loin d'être linéaire, comme le montre la courbe A de la figure 1. A égalité de concentration, la viscosité des suspensions d'argile apparaît comme supérieure à celle des solutions de colloïdes hydrophobes (sulfure d'arsenic, hydrate ferrique) et comme inférieure à celle des solutions de colloïdes hydrophiles tels que la gomme arabique; c'est ce que montrent les nombres rapportés dans le tableau II qui donne les viscosités relatives η/η_0 de diverses solutions colloïdales pour quelques valeurs de la concentration c exprimée en grammes de colloïdes par cm^3 de solution. Bien entendu, il s'agit là de nombres fournis par des échantillons déterminés de solutions colloïdales qui ne peuvent être considérés que comme donnant un ordre de grandeur, les valeurs des viscosités se modifiant sous un très grand nombre d'influences, ainsi que nous aurons souvent l'occasion de le signaler au cours de ce travail.

TABLEAU II

Comparaison des viscosités de quelques solutions colloïdales à 26°

NATURE DU COLLOÏDE	$c = 0,01$	$c = 0,02$	$c = 0,03$
Serum albumine	1,048	1,128	1,211
Hydrate ferrique	1,068	1,148	1,238
Sulfure d'arsenic	1,126	1,170	1,250
Argile	1,170	1,400	1,840
Humus	1,440	3,900	6,600
Bentonite	1,580	2,500	4,400
Gomme arabique	1,800	2,560	3,340

On voit que si la viscosité de la solution colloïdale d'argile est, à égalité de concentration, nettement supérieure à celle du sulfure d'arsenic et de l'hydrate ferrique, elle est très inférieure à celle de

la gomme arabique, de la bentonite et des colloïdes humiques beaucoup plus voisins à cet égard des colloïdes hydrophiles que ne le sont les colloïdes argileux ; la plus grande viscosité des solutions colloïdales d'argile par rapport à celle des colloïdes hydrophobes ordinaires peut tenir à l'existence généralement admise d'une couche à caractère hydrophile autour de chaque particule ; mais elle pourrait s'expliquer également par la forme très dissymétrique des particules d'argile.

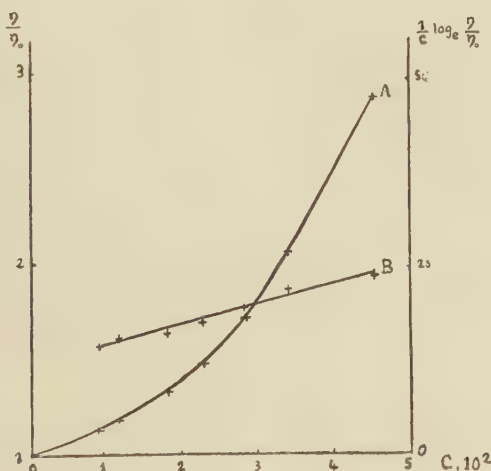


FIG. 1

Si on représente les valeurs de $\frac{1}{c} \log_e \frac{\eta}{\eta_0}$ en fonction de la concentration, on constate que les points figuratifs se placent très sensiblement sur une droite B (fig. 1) ; on peut ainsi poser :

$$\frac{1}{c} \cdot \log_e \frac{\eta}{\eta_0} = A + B c$$

c'est-à-dire :

$$\log_e \frac{\eta}{\eta_0} = A c + B c^2$$

Le graphique qui a été tracé fournit pour A et B les valeurs suivantes :

$$A = 12,6$$

$$B = 250,$$

lorsqu'on exprime les concentrations en grammes par cm^3 .

Pour de très faibles valeurs de la concentration, $\log_e \eta / \eta_0$, c'est-à-dire $\log_e 1 + \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$, peut être pris égal à $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$, en sorte que l'on a :

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} = A + B c$$

Autrement dit, $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c}$ tend vers une valeur limite A qui caractérise la solution colloïdale d'argile du point de vue de sa viscosité, indépendamment des manifestations de la rigidité pouvant altérer les mesures de viscosité dans le cas de solutions quelque peu concentrées.

Les formules (20) et (20 bis) du chapitre I fournissent pour le coefficient de gonflement des particules d'argile au contact de l'eau :

$$\frac{\varphi}{\varphi_0} = \frac{A \delta}{4,5} \text{ d'après la formule de Kunitz,}$$

$$\frac{\varphi}{\varphi_0} = \frac{A \delta}{2,5} \text{ d'après la formule d'Einstein.}$$

Avec les valeurs de A et de δ relatives aux colloïdes argileux,

$$A = 12,6 \quad \text{et} \quad \delta = 2,5 \quad 1$$

On obtient $\frac{\varphi}{\varphi_0} = 7$ d'après la formule de Kunitz, et $\frac{\varphi}{\varphi_0} = 12,6$ d'après la formule d'Einstein.

10. — Influence de l'alcool et de l'acétone sur la viscosité des solutions colloïdales d'argile

A partir d'une solution colloïdale d'argile renfermant 8,980 g. d'argile pour 100 cm³, nous avons préparé les mélanges suivants qui étaient amenés avec de l'eau à un volume total de 50 cm³ :

(a ₁)	25 cm ³	d'argile	+	eau
(a ₂)	—	—	+	10 cm ³ d'alcool + eau
(a ₃)	—	—	+	20 — — + eau
(a ₄)	—	—	+	25 — — + eau.

La viscosité de ces mélanges a été comparée à celle d'un milieu identique au milieu solvant dans lequel se trouve dispersée l'argile, c'est-à-dire respectivement :

1. La valeur δ a été calculée à l'aide de la méthode indiquée dans le § 6.

à l'eau pour le mélange a_1
à une solution hydroalcoolique contenant :
10 cm³ d'alcool dilués à 50 cm³ — — a_2
20 cm³ d'alcool dilués à 50 cm³ — — a_3
25 cm³ d'alcool dilués à 50 cm³ — — a_4

Les résultats obtenus ont été rassemblés dans le tableau III donnant pour les diverses teneurs P en alcool rapportées à 100 cm³ les durées d'écoulement t mesurées au viscosimètre Baume-Vigneron, et les densités d des diverses suspensions, les durées d'écoulement t_0 et les densités d_0 des milieux solvants correspondants, le quotient $\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{d t}{d_0 t_0}$ désignant la viscosité relative de la suspension des colloïdes argileux par rapport au milieu solvant ¹.

TABLEAU III

Viscosité d'une solution colloïdale d'argile pour diverses teneurs P en alcool

	P	t	d	t_0	d_0	η/η_0
a_1	0	115*4	1,023	37*4	0,9968	3,166
a_2	20	228*2	0,997	66*4	0,971	3,463
a_3	40	354*5	0,969	95*5	0,944	3,753
a_4	50	443*2	0,938	103*4	0,919	4,387

Contrairement à ce qui s'observe pour les colloïdes hydrophiles usuels, la viscosité de la suspension par rapport à celle du milieu

1. Les nombres rapportés dans les tableaux III, III bis, IV et IV bis ont subi une légère correction destinée à tenir compte du fait que, dans la suspension additionnée d'alcool ou d'acétone le volume propre de la matière en suspension, qu'on peut calculer approximativement, connaissant sa concentration et sa densité à l'état sec, modifie la proportion relative d'alcool et d'eau. La correction est facile à exécuter. 100 cm³ d'une suspension d'argile additionnée d'alcool renferment une masse m de particules d'argile, occupant un volume $v = m/\delta$. Par suite, si le volume d'alcool ajouté est P cm³, le volume total occupé par le liquide hydroalcoolique constituant le milieu solvant est (100 — v), et le pourcentage réel d'alcool dans ce milieu solvant est :

$$P' = P \cdot \frac{100}{100-v}$$

Ayant tracé la courbe représentant pour des mélanges d'eau et d'alcool les valeurs du produit $d_0 t_0$ de la densité par la durée d'écoulement en fonction de la teneur en alcool, on relèvera sur cette courbe l'ordonnée $d'_0 t'_0$ relative au pourcentage corrigé P' précédemment calculé ; la viscosité relative de la suspension d'argile alcoolisée par rapport à son milieu solvant sera, en désignant par d et t sa densité et sa durée d'écoulement :

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{d t}{d'_0 t'_0}$$

solvant croît de plus en plus à mesure qu'augmente la teneur de celui-ci en alcool, tout au moins jusque pour des teneurs de 50 % (fig. 2, courbe A). Ce résultat semble indiquer que l'addition d'al-

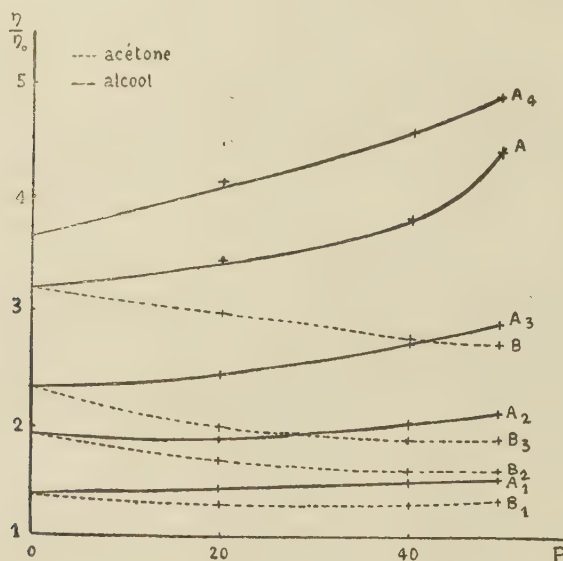


FIG. 2

cool n'a pas pour effet de diminuer le volume propre des particules d'argile, et si l'alcool déshydrate ces particules, il faut admettre qu'il se substitue à l'eau éliminée, à moins que l'alcool s'unisse simplement à l'eau fixée sur les particules, augmentant ainsi le volume de celles-ci. De toute manière, le mécanisme du phénomène ne saurait être comparé à celui que l'on admet généralement pour interpréter l'action de l'alcool sur les colloïdes hydrophiles usuels (amidon, agar-agar, gomme arabique), ce qui semble pouvoir tenir à ce que la partie périphérique des particules d'argile doit être regardée comme de nature poreuse, alors que les particules en suspension dans le cas de colloïdes hydrophiles sont plutôt assimilables à de petits fragments de gelée.

Le tableau IV reproduit les résultats de mesures identiques à celles qui se rapportent au tableau III, mais dans lesquelles l'acétone a été substituée à l'alcool. Ces résultats sont représentés sur la fig. 2, courbe B.

TABLEAU IV

Viscosité d'une solution colloïdale d'argile pour diverses teneurs P en acétone

P	<i>t</i>	<i>d</i>	<i>t</i> ₀	<i>d</i> ₀	η/η_0
0	115 ^s 4	1,023	37 ^s 4	0,9968	3,166
20	143 ^s 7	1,001	50 ^s 3	0,973	2,917
40	158 ^s 8	0,975	59 ^s 2	0,947	2,761
50	150 ^s 8	0,960	58 ^s 6	0,931	2,654

L'action de l'acétone sur les solutions colloïdales d'argile est toute différente de celle de l'alcool. L'acétone, agent de déshydratation plus énergique que l'alcool, diminue la viscosité des solutions colloïdales d'argile par rapport au milieu solvant, ce qui, en vertu des théories comme celles d'Einstein reliant la viscosité des suspensions au volume propre des particules, semble indiquer une diminution de volume des particules sous l'influence de l'acétone.

Afin d'examiner directement l'influence de l'alcool et de l'acétone sur le volume des particules d'argile, nous avons introduit 20 cm³ des diverses suspensions dans des tubes gradués installés dans une cave à température invariable (*t* = 9°) : l'argile se dépose en formant un sédiment dont le volume atteint au bout de quelques jours une valeur limite invariable. Dans le tableau V, nous donnons les volumes des dépôts relevés dans les diverses suspensions au bout de 30 jours ; la première colonne donne les diverses teneurs P en alcool ou en acétone des mélanges, et les deux autres font connaître les volumes *v* occupés par les sédiments en présence d'alcool ou d'acétone.

TABLEAU V

Volume des dépôts argileux en présence d'alcool ou d'acétone des diverses suspensions

P	<i>v</i> (alcool)	<i>v</i> (acétone)
0	12	12
20	12,2	11,55
40	12,3	11
50	12,7	9

On voit que le volume du dépôt est augmenté par la présence d'alcool, diminué par celle de l'acétone ; il nous paraît naturel d'en déduire que le volume φ qu'occupent les particules d'argile contenues dans l'unité de volume de la suspension est augmenté en présence d'alcool, diminué en présence d'acétone, en sorte

que les mesures précédentes établissent expérimentalement que la viscosité relative des suspensions d'argile par rapport au milieu solvant varie dans le même sens que le volume global φ occupé par les particules en suspension. Nous croyons devoir attirer l'attention sur ce résultat qui paraît légitimer, tout au moins dans certains cas, les conclusions que l'on peut déduire des mesures de viscosité concernant le volume φ occupé par les particules d'une suspension ¹.

Ayant eu à notre disposition un autre échantillon d'argile, nous avons repris la même étude en faisant varier la concentration de la suspension à laquelle est ajouté l'alcool ou l'acétone. Nous avons ainsi opéré sur des suspensions ayant les concentrations suivantes :

A ₁	:	3,4 g.	pour 100 cm ³
A ₂	:	6,0 g.	— —
A ₃	:	7,5 g.	— —
A ₄	:	9,83 g.	— —

Les tableaux III bis et IV bis donnent pour ces diverses suspensions les valeurs de η/η_0 relatives à diverses teneurs P en alcool ou en acétone dans la dilution finale et les résultats obtenus ont été représentés sur les courbes 2. On voit que l'allure de la variation de η/η_0 en fonction de P dépend de la concentration de la suspension initiale d'argile.

TABLEAU III bis

Viscosité de diverses solutions colloïdales d'argile en présence d'alcool

P	η/η_0 (A ₁)	η/η_0 (A ₂)	η/η_0 (A ₃)	η/η_0 (A ₄)
0	1,359	1,911	2,315	3,599
20	1,410	1,920	2,403	4,142
40	1,448	2,009	2,714	4,496
50	1,484	2,099	2,882	4,876

TABLEAU IV bis

Viscosité de diverses solutions colloïdales d'argile en présence d'acétone

P	η/η_0 (B ₁)	η/η_0 (B ₂)	η/η_0 (B ₃)
0	1,359	1,911	2,315
20	1,296	1,637	1,952
40	1,301	1,624	1,881
50	1,329	1,583	1,840

1. Voir paragraphe 7.

Nous avons mis 20 cm³ de ces diverses suspensions à sédimenter dans des tubes gradués, dans une cave à température invariable et nous avons relevé les volumes des dépôts formés au bout de 15 jours.

TABLEAU V bis
Volume des dépôts argileux des diverses suspensions

P	ALCOOL				ACÉTONE		
	A 1	A 2	A 3	A 4	B 1	B 2	B 3
0	5,05	8,05	9,6	12,2	5,05	8,05	9,6
20	5,40	8,45	9,9	12,3	4,60	7,8	9,0
40	5,50	8,65	9,85	12,3	4,30	6,7	8,2
50	5,65	8,65	10,3	12,5	4,20	6,4	7,8

Ces volumes relevés dans le tableau V bis varient comme précédemment dans le même sens que les viscosités et confirment la remarque que nous avons faite concernant les relations entre la viscosité relative η/η_0 et le volume φ occupé par les particules en suspension.

11. — Influence des électrolytes sur la viscosité des solutions colloïdales d'argile

Pour étudier l'influence des électrolytes sur la viscosité des suspensions d'argile, nous sommes parti d'une suspension renfermant 2,441 g. pour 100 cm³ qu'on diluait à volumes égaux avec la solution électrolytique; toutes les suspensions sur lesquelles les mesures ont été faites renfermaient donc 1,220 g. d'argile; dans le tableau VI, γ représente la concentration électrolytique évaluée en équivalent-grammes du cation par litre.

TABLEAU VI
Action des électrolytes sur la viscosité des solutions colloïdales d'argile

γ	Cl Na	Cl K	Cl H	Cl ² Ba	Cl ³ Al
0	1,141	1,141	1,141	1,141	1,141
0,10.10 ⁻³ N	1,141	1,137	1,160	»	»
0,20 »	»	»	»	1,164	1,174
0,33 »	»	»	»	1,187	1,198
0,50 »	1,128	1,160	1,201	1,244	1,284
0,66 »	»	»	»	1,284	»
1 »	1,170	1,206	1,270	»	1,511
5 »	1,275	1,379	1,493	»	»

Les résultats du tableau VI ont été représentés sur les courbes 1 (Cl Na), 2 (Cl K), 3 (Cl H), 4 (Cl²Ba), 5 (Cl³Al) de la figure 3.

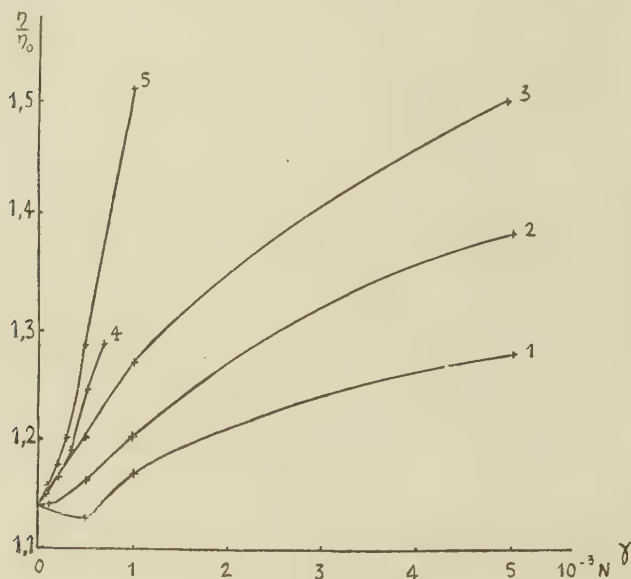


FIG. 3

Pour tous ces électrolytes, on observe que la viscosité va en croissant avec la concentration de l'électrolyte, l'augmentation de la viscosité se faisant dans l'ordre suivant :



Contrairement au phénomène que l'on observe avec les colloïdes hydrophiles et qui a été étudié par Kruyt sous le nom d'électroviscosité¹, contrairement aussi, comme nous le montrerons dans le cours de ce travail, à ce qui se produit pour divers colloïdes hydrophobes et notamment pour les sols de sulfure d'arsenic ou d'hydrate ferrique, on ne constate pas de diminution appréciable de la viscosité par addition d'une faible quantité d'électrolyte (sauf peut-être pour Cl Na qui paraît fournir tout d'abord un abaissement de viscosité d'ailleurs extrêmement faible), mais un accroissement de viscosité qui va en augmentant avec la concentration électrolytique

1. KRUYT, *Les Colloïdes*, Alcan éditeur, Paris, 1933, p. 211.

et qui est d'autant plus important que la valence du cation est plus élevée ; cet accroissement de viscosité semble révéler l'agglomération des particules qui précède la floculation.

Avec la soude, la variation de la viscosité en fonction de la concentration électrolytique présente une allure toute différente, comme le montrent les résultats rapportés dans le tableau VII et représentés sur la courbe A de la figure 4.

TABLEAU VII

Influence de la soude et du citrate de soude sur la viscosité des solutions colloïdales d'argile

γ	O H Na	C ⁶ H ⁵ O ⁷ Na ³
0	1,141	1,141
0,2 10 ⁻³ N	1,138	1,131
0,5 »	1,150	1,128
1 »	1,157	1,134
2 »	1,160	»
4 »	1,208	»
5 »	1,230	1,171
6,6 »	1,174	1,186
10 »	1,139	1,163
20 »	1,108	1,146
25 »	1,101	1,154
33,3 »	1,109	1,157
50 »	1,224	1,154
66,6 »	1,407	»

Lorsqu'on fait croître la concentration de la soude, la viscosité va d'abord en diminuant légèrement, passe par un minimum, puis croît jusqu'à une certaine valeur maximum, diminue, passe par un second minimum et croît ensuite. Par addition progressive de citrate de soude, on observe (fig. 4, courbe B) tout d'abord une légère diminution de la viscosité, qui passe par un minimum, croît ensuite, passe par un maximum beaucoup moins net qu'avec la soude, puis décroît pour tendre vers une valeur pratiquement constante dans les limites des concentrations envisagées. Les résultats que nous avons observés sur la variation de viscosité de la solution colloïdale d'argile en présence de soude, sont analogues à ceux signalés antérieurement par Bayer ¹.

Suivant les considérations théoriques de Smoluchowski, l'élec-

1. Voir notamment : *Colloid Chemistry Theoretical and Applied*, vol. III (collected by J. Alexander) Chemical catalog company, New-York, 1931, p. 583.

trisation des particules doit se traduire par un léger accroissement de la viscosité des suspensions. Dans le cas d'un sol à granules négatifs, la charge des granules va d'abord en diminuant par absorp-

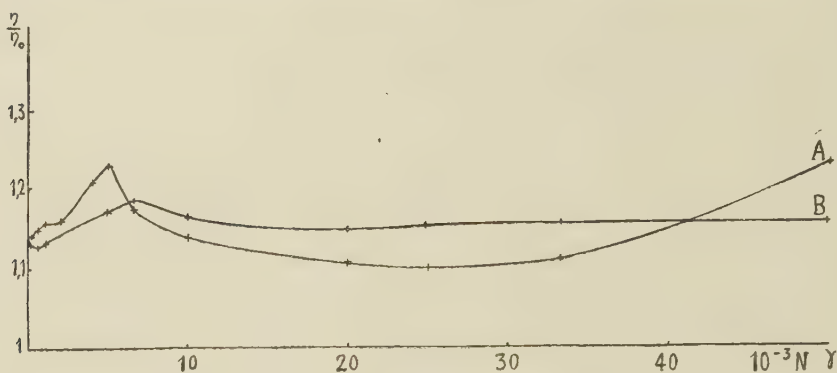


FIG. 4

tion des cations lorsqu'on ajoute à la suspension un sel pris sous de très faibles concentrations ; pour des concentrations de plus en plus fortes, la charge de la particule d'abord négative décroît, passe par un minimum, croît ensuite et peut dans certains cas devenir positive ; corrélativement, la viscosité diminue, passe par un minimum et croît ensuite de plus en plus jusqu'à ce que la floculation se produise. Dans le cas de l'argile, nous n'avons pas observé d'une manière nette la diminution de viscosité initiale par l'introduction des chlorures de métaux monovalents, bivalents ou trivalents (sauf peut-être avec $Cl Na$), mais seulement l'accroissement de viscosité qui se produit pour des concentrations plus fortes en électrolyte et qui précède la floculation.

Lorsqu'à une solution colloïdale on ajoute un électrolyte comme la soude, renfermant un cation monovalent Na^+ et un anion fortement adsorbable OH^- , on conçoit que la charge électrique négative des particules d'argile puisse d'abord diminuer par adsorption du cation monovalent, passer par un minimum et croître à nouveau à mesure que croît la concentration de l'ion monovalent adsorbé ; cependant comme l'anion associé au cation est fortement adsorbable, il peut également se fixer en même temps sur la particule de manière à réduire l'accroissement de charge positive sur

cette particule ; cette charge atteint un maximum, puis diminue par l'adsorption prépondérante de l'anion, atteint un minimum et croît ensuite en valeur absolue en prenant une valeur négative de plus en plus grande. C'est par un mécanisme analogue qu'on interprète souvent les doubles floculations avec changement de signe des granules que l'on observe dans un grand nombre de solutions colloïdales par addition d'un électrolyte dont l'ion de signe contraire aux granules est fortement adsorbable (cas des ions polyvalents) ¹.

Dans le cas d'addition de citrate de soude, on n'observe pas de croissance de la viscosité après le premier maximum, lui-même d'ailleurs assez peu marqué, ce qui légitime l'utilisation de ce sel dans l'analyse mécanique suivant la technique indiquée par Demolon et Bastisse ².

12. — Propriétés optiques des solutions colloïdales d'argile

1. — Au moyen du spectrophotomètre de Jobin et Yvon, nous avons étudié comment varie le long du spectre la densité optique d'une solution colloïdale d'argile contenant 0,1196 g. d'argile pour 100 cm³, et de concentration N/1000 en soude. Le tableau VIII donne, pour un certain nombre de longueurs d'onde λ , exprimées en m μ , les valeurs de la densité optique h .

TABLEAU VIII
Densités optiques d'une solution colloïdale d'argile

λ	h	λ	h
700	0,85	580	1,27
680	0,92	560	1,36
660	0,96	550	1,42
655	0,99	540	1,49
640	1,00	520	1,62
620	1,07	500	1,79
600	1,19	480	2,00

Si l'on représente sur un graphique les valeurs de log. h en fonction des valeurs de log. λ , on constate que les points figuratifs se placent très sensiblement sur une droite de coefficient angulaire égal à -2,26, en sorte que l'on a :

$$h = A \lambda^{-2,26}$$

1. DEMOLON et BASTISSE, *Ann. Agron.*, 1933, p. 73.

2. DEMOLON et BASTISSE, *Ann. Agron.*, 1935, p. 10.

La variation de la densité optique en fonction de la longueur d'onde est régie par une loi analogue à celle énoncée par lord Rayleigh pour les milieux troubles constitués par des particules sphériques sans couleur propre et de petites dimensions par rapport aux longueurs d'onde, d'après laquelle la densité optique varie en raison inverse de la quatrième puissance de la longueur d'onde ($h = A \lambda^{-4}$) ; mais dans le cas des suspensions colloïdales d'argile, l'exposant de la loi de lord Rayleigh prend une valeur $-n$, avec n plus petit que 4. Ce résultat peut tenir d'une part à ce que les particules constituant la suspension d'argile ont des dimensions relativement importantes par rapport aux longueurs d'onde lumineuses et, d'autre part, à ce que ces particules ne sont pas sphériques. A. Boutaric¹ a, en effet, montré autrefois que lorsque les particules d'une suspension grossissent, l'exposant n de la formule $h = A \lambda^{-n}$ traduisant la variation de la densité optique en fonction de la longueur d'onde va progressivement en diminuant. La détermination de l'exposant n par l'étude de la densité optique le long du spectre permettrait, semble-t-il, de caractériser une solution colloïdale d'argile déterminée en ce qui concerne les dimensions et la forme de ses micelles.

2. — Pour une longueur d'onde déterminée ($\lambda = 540 \text{ m}\mu$) nous avons étudié comment varie la densité optique lorsqu'on dilue progressivement la solution colloïdale d'argile. La solution colloïdale initiale contenait 0,4784 g. d'argile pour 100 cm^3 , et une addition de soude l'avait amenée à la concentration N/1000 en OH Na. Le tableau IX donne pour la longueur d'onde $\lambda = 540 \text{ m}\mu$ les valeurs de la densité optique h et du produit vh relatives à des degrés v de dilution croissants (la valeur $v = 1$ correspond à la solution initiale renfermant $c_0 = 4.784 \text{ g. d'argile par litre}$, et une valeur quelconque de v à une concentration c_0/v)².

1. A. BOUTARIC, *Le Radium*, t. XI, mars 1914 ; et *Annales de Physique*, 9^e sér., t. IX, 1918, p. 195.

2. Les solutions les plus concentrées étaient étudiées sous une épaisseur de 1 cm. ; au fur et à mesure que la dilution allait en augmentant, on utilisait des cuves de 5, 10 et 20 cm. d'épaisseur, de manière à effectuer les mesures dans des conditions de sensibilité comparables.

TABLEAU IX

Densité optique d'une solution colloïdale d'argile progressivement diluée ($\lambda = 540m\mu$)

v	h	vh
1	7,7	7,7
2	3,45	6,9
4	1,75	7,0
10	0,69	6,9
20	0,37	7,4
40	0,190	7,6
100	0,071	7,1

Aux erreurs de mesure près, on voit que le produit $vh = c_0 h/c$ où c_0 désigne la concentration de la solution initiale ($v = c_0/c$) garde une valeur invariable ; autrement dit les solutions colloïdales d'argile obéissent sensiblement à la loi de Beer lorsqu'on les dilue progressivement. On peut en conclure que les particules d'argile n'éprouvent pas de modifications appréciables au cours de la dilution. Le même caractère se retrouve sur beaucoup de solutions de colloïdes hydrophobes, notamment sur les sols de sulfure d'arsenic ; mais il est en défaut pour les solutions de nombreux colloïdes hydrophiles et notamment la gomme arabique, ainsi que l'a montré M^{me} Boutaric ¹.

Ainsi la propriété que nous venons de signaler rapproche les colloïdes argileux des colloïdes hydrophobes.

13. — Transformations irréversibles des solutions colloïdales d'argile

Les solutions colloïdales d'argile sont le siège de transformations irréversibles analogues à celles que l'on observe sur beaucoup de colloïdes suspensoïdes :

1^o Par congélation, la solution colloïdale d'argile éprouve comme le font les solutions colloïdales de sulfure d'arsenic, d'hydrate ferrique, de métaux colloïdaux, une véritable floculation après laquelle les particules d'argile ne peuvent plus fournir par agitation une suspension présentant quelque stabilité.

2^o Le résidu sec obtenu par évaporation, même à basse température, ne se disperse plus à nouveau au contact de l'eau, et c'est là encore un caractère qui rapproche les colloïdes argileux de nombreux suspensoïdes.

3^o Enfin les solutions colloïdales d'argile éprouvent en fonction

1. M^{me} BOUTARIC. Thèse Nancy, 1936.

du temps une évolution d'autant plus rapide qu'elles ont été maintenues à une température plus élevée, se traduisant par une diminution notable de leur viscosité¹, ainsi que le montrent les valeurs rassemblées dans le tableau X et relatives à une solution d'argile colloïdale renfermant 4,490 g. d'argile pour 100 cm³ maintenue à 35°, 70° et 100°.

TABLEAU X

Variation en fonction du temps de la viscosité des solutions colloïdales d'argile

33°		70°		100°	
TEMPS	η/η_0	TEMPS	η/η_0	TEMPS	η/η_0
0	3,166	0	3,166	0	3,166
24 h.	2,870	24 h.	2,653	24 h.	2,571
67 h.	2,628	94 h.	2,594	47 h.	2,406
109 h.	2,529	140 h.	2,464	96 h.	2,359
229 h.	2,403	258 h.	2,357		
296 h.	2,357	325 h.	2,318		
608 h.	2,222	637 h.	2,222		
960 h.	2,217	990 h.	2,222		

Il semble que la viscosité tende dans tous les cas vers une valeur limite voisine de 2,220, atteinte d'autant plus rapidement que la température de la suspension est plus élevée².

Les constatations précédentes s'accordent avec un certain nombre de résultats déjà signalés par les agronomes sur les propriétés des sols argileux et semblent intervenir dans l'évolution qu'éprouvent les colloïdes argileux du sol sous l'influence de facteurs météorologiques. Divers auteurs, à la suite de mesures portant sur l'hygroscoïcité et la chaleur d'humectation des sols gelés et non gelés, ont été amenés à admettre que les gelées doivent entraîner une diminution de la surface totale des particules et par suite accroître la stabilité de la structure du sol. On a également signalé que l'action des gelées sur des suspensions d'argile est floculante, surtout quand le milieu contient une grande quantité d'électrolytes, et en extrapolant ces résultats aux terrains argileux, on en a déduit que l'action des gelées sur la structure est stabilisante³.

1. On retrouve cette diminution de la viscosité en fonction du temps signalée sur les solutions de caoutchouc, par P. BARY et E. FLEURENT, Bull. de la Soc. Chim. de France, 5^e série, t. 1, 1934, p. 69.

2. L'expérience à 100 degrés a dû être interrompue par suite d'un accident au bout de 96 heures, c'est-à-dire avant que la limite soit atteinte.

3. GESLIN, C.R. Assoc. int. sce. sol., conférence Versailles, 1934, p. 247. — Voir également : S. HÉNIN. Académie d'Agriculture de France, séance du 15 janv. 1936.

A. Demolon et S. Hénin¹, dans leurs recherches sur la synthèse des agrégats par mélange de sables, d'argile colloïdale et de matières humiques, ont reconnu que le mélange séché à l'air à basse température ou déshydraté par l'alcool fournit une masse plus ou moins cohérente qui, après avoir été soumise à l'échantillonnage ordinaire, se comporte à l'analyse comme une terre naturelle ; les particules acquièrent ainsi, sous l'influence de la dessiccation, les caractères macroscopiques et microscopiques des agrégats.

Signalons à ce propos l'intéressante interprétation fournie par S. Hénin de l'augmentation de stabilité des particules de moyenne dimension d'une terre sous l'influence de la dessiccation, augmentation de stabilité qui se traduit par la diminution du pourcentage de la fraction la plus fine : « Les micelles hydratées, écrit-il, possèdent autour d'elles des liaisons (schématisant des points actifs de leur surface) fixant l'eau. Les liaisons, si les micelles sont suffisamment proches l'une de l'autre, peuvent se lier entre elles, lors de la déshydratation »².

D'une manière générale, les résultats que nous rapportons dans ce paragraphe permettent de comprendre l'accroissement de stabilité des terrains sous l'influence de la dessiccation, de la gelée et d'une élévation de température ; tous ces facteurs ont pour effet de s'opposer à l'entraînement des colloïdes argileux par les eaux pluviales en rendant plus difficile leur mise en suspension colloïdale en présence de ces eaux.

II. — SUSPENSIONS DE BENTONITE

14. — *Bentonite utilisée*

La bentonite est une variété d'argile appartenant au type Montmorillonite, découverte dans la province de Wyoming au voisinage du fort Benton qui lui a donné son nom.

Le terme de bentonite a tout d'abord été appliqué uniquement au produit trouvé dans l'est de la province de Wyoming et dans

1. A. DEMOLON et S. HÉNIN, *Recherches sur le sol*, vol. III, 1932, n° 1, p. 1.

2. S. HÉNIN. *Annales agronomiques*, 1936, p. 723.

les régions adjacentes, puis on l'a étendu à des produits analogues trouvés dans d'autres régions.

La bentonite de Wyoming, appelée également « bentonite vraie » se distingue des autres argiles bentonitiques par son aptitude particulière au gonflement, par sa propriété de former avec l'eau sous de fortes concentrations des pâtes gélatineuses et sous des concentrations plus faibles des suspensions extrêmement stables tout à fait comparables à de véritables solutions colloïdales.

Pour nos recherches, nous avons utilisé de la bentonite vraie de Wyoming mise aimablement à notre disposition par les Établissements Lamotte et Coiffard, à Ivry-sur-Seine, à qui nous exprimons ici nos sincères remerciements.

Il nous a paru intéressant de reprendre sur la bentonite, dont nous avons une quantité importante, exactement les mêmes recherches que celles relatives à l'argile colloïdale extraite de la terre à brique, afin de comparer les propriétés de ces deux types différents d'argile.

15. — *Etude de la viscosité en fonction de la concentration*

Par dilution dans l'eau distillée à 0° d'une suspension renfermant 2,860 g. de bentonite pour 100 cm³, nous avons préparé des suspensions de concentrations décroissantes dont nous avons déterminé les viscosités relatives par rapport à l'eau à la température de 26° à l'aide d'un viscosimètre de Baume-Vigneron.

Dans le tableau XI on a indiqué : 1° les concentrations c en grammes par cm³; 2° la viscosité relative η/η_0 par rapport à l'eau ; 3° l'expression $\frac{1}{c} \log_e \frac{\eta}{\eta_0}$.

TABLEAU XI
Viscosité des suspensions de bentonite à 26°

$c \times 10^2$	η/η_0	$\frac{1}{c} \log_e \frac{\eta}{\eta_0}$
0,572	1,289	44,3
0,858	1,492	46,5
1,144	1,684	45,5
1,430	1,960	47,0
1,859	2,500	49,2
2,145	3,072	52,2
2,570	4,087	54,7
2,860	5,222	57,7

La viscosité augmente rapidement avec la concentration comme le montre la courbe A figure 5.

Si l'on représente les valeurs de $\frac{1}{c} \log_e \frac{\eta}{\eta_0}$ en fonction de la concentration, on constate que les points figuratifs se placent sur une courbe B (fig. 5) de faible courbure qui, pour des solutions

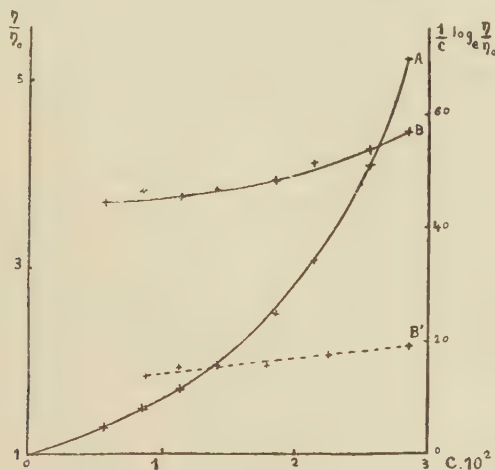


FIG. 5

peu concentrées, peut être à peu près assimilée à une droite. La courbe B' tracée en pointillé se rapporte aux résultats obtenus antérieurement avec l'argile. On voit que la courbe relative à l'argile apparaît à peu près exactement rectiligne sur une échelle étendue de concentration en même temps qu'elle se place très au-dessous de celle de la bentonite ; à concentration égale, les suspensions de bentonite sont nettement plus visqueuses que celles d'argile colloïdale et, de plus, il est à peu près certain que la thixotropie si nettement marquée des suspensions de bentonite constitue un élément de complexité ayant pour effet d'augmenter la viscosité apparente de ces suspensions et, cela, d'autant plus que la concentration est plus grande.

Nous avons déterminé la densité δ de la matière constituant les particules par la méthode du flacon en utilisant le pétrole comme liquide. Nous avons ainsi trouvé pour la suspension de bentonite envisagée,

$$\delta = 2,68$$

Nous avons relevé sur le graphique 5 la valeur limite A de l'expression $\frac{1}{c} \log_e \frac{\eta}{\eta_0}$ relative à une concentration nulle de la suspension : $A = 43,6$.

Connaissant les valeurs de A et de δ nous avons calculé le coefficient de gonflement φ/φ_0 fourni par les relations 20 et 20 bis du chapitre I.

On obtient ainsi :

$\varphi/\varphi_0 = 26$ d'après la formule de Kunitz,
et $\varphi/\varphi_0 = 47$ d'après la formule d'Einstein.

16. — Influence de l'alcool et de l'acétone sur la viscosité des suspensions de bentonite

Nous avons étudié l'influence exercée par certains liquides déshydratants, comme l'alcool et l'acétone, sur la viscosité de sus-

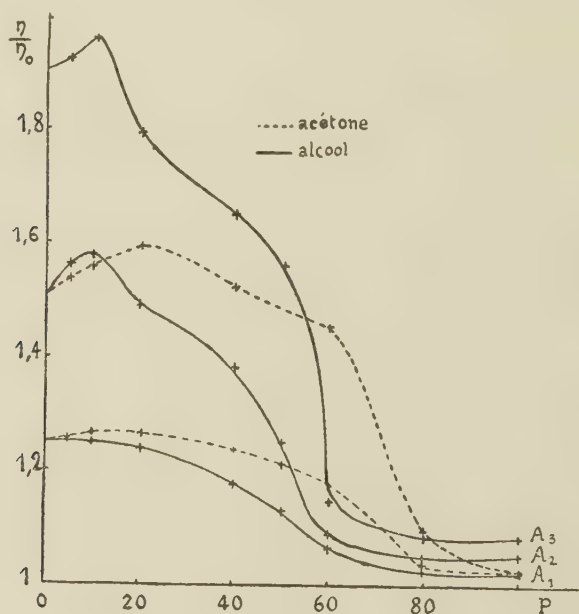


FIG. 6

pensions de bentonite de différentes concentrations, cette viscosité étant rapportée à celle du milieu de dispersion.

Ayant mis à dessécher de la bentonite dans une étuve à 70°, puis dans le vide sec et l'ayant tamisée à travers un fin tamis (210 mailles par pouce) nous avons préparé des suspensions de bentonite renfermant 0 g. 5, 1 g. et 1 g. 5 de bentonite pour 100 cm³ d'un mélange hydroalcoolique ou hydroacétonique de diverses teneurs P en alcool ou en acétone ¹.

Les tableaux XII et XIII donnent pour ces diverses suspensions les valeurs de η/η_0 relatives à diverses teneurs P en alcool ou en acétone du milieu de dispersion et les résultats obtenus ont été représentés sur les courbes 6.

TABLEAU XII

Action de l'alcool sur la viscosité de diverses suspensions de bentonite

P	η/η_0 (A ₁)	η/η_0 (A ₂)	η/η_0 (A ₃)
0	1,251	1,505	1,905
5	1,259	1,568	1,920
10	1,247	1,582	1,966
20	1,245	1,487	1,794
40	1,172	1,380	1,649
50	1,133	1,249	1,559
60	1,062	1,087	1,142
80	1,028	1,050	1,084
100	1,028	1,053	1,086

TABLEAU XIII

Action de l'acétone sur la viscosité de diverses suspensions de bentonite

P	η/η_0 (A ₁)	η/η_0 (A ₂)
0	1,251	1,505
5	1,258	1,540
10	1,269	1,558
20	1,267	1,592
40	1,238	1,519
50	1,213	1,484
60	1,184	1,457
80	1,036	1,099
100	1,019	1,027

L'alcool et l'acétone exercent une influence analogue sur les suspensions de bentonite ; dans les deux cas, la viscosité relative de la suspension par rapport à celle du milieu de dispersion va en

1. Un mélange de teneur P était obtenu en versant P cm³ d'alcool ou d'acétone dans un flacon de 100 cm³ et complétant le volume avec de l'eau distillée.

augmentant avec la teneur en alcool ou en acétone, passe par un maximum pour une teneur relativement faible de ces corps, puis décroît à nouveau régulièrement.

Le calcul du coefficient a de la formule d'Einstein pour l'alcool et l'acétone donne les valeurs suivantes :

$$\begin{array}{ll} \text{alcool} & a = 15 \\ \text{acétone} & a = 7 \end{array}$$

qu'il est intéressant de comparer à celle obtenue pour les suspensions aqueuses : $a = 100$.

Si l'on admet que le coefficient « forme » des particules joue le même rôle dans ces trois sortes de suspensions, les valeurs obtenues pour le coefficient d'Einstein semblent indiquer que le volume occupé par les particules en suspension va en diminuant dans l'ordre suivant :

$$\text{eau} > \text{alcool} > \text{acétone}$$

17. — Influence des électrolytes

Pour étudier l'influence des électrolytes sur la viscosité, nous sommes parti d'une suspension de bentonite à 2,860 g. pour 100 cm³ qu'on diluait à volumes égaux avec la solution électrolytique. Dans le tableau XIV, γ représente la concentration en électrolyte dans le mélange, évaluée en équivalent-grammes du cation par litre.

TABLEAU XIV
Action des chlorures de divers métaux sur une suspension de bentonite

γ	Cl K (A)	Cl H (B)	Cl ² Ba (C)	Cl ³ Al (D)	Cl ⁴ Th (E)
0	1,960	1,960	1,960	1,960	1,960
0,02.10 ⁻³ N	»	»	»	»	1,943
0,05 »	»	»	»	»	1,968
0,1 »	»	1,921	»	1,931	1,986
0,2 »	»	1,900	1,905	1,908	»
0,5 »	1,901	2,006	1,886	1,923	2,091
1 »	1,878	2,133	1,956	2,015	»
2 »	1,882	»	»	3,034	»
5 »	1,931	»	2,000	»	»
10 »	2,459	»	3,692	»	»

Les résultats du tableau XIV ont été représentés sur les courbes de la figure 7.

Les courbes relatives à la variation de la viscosité en fonction de la concentration saline ont une forme analogue : la viscosité diminue d'abord à mesure que la teneur en sel augmente, passe

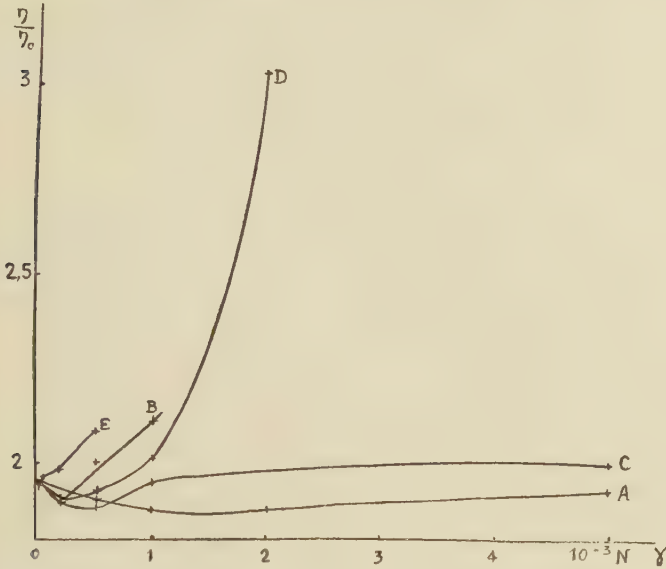


FIG. 7

par un minimum et croît ensuite de plus en plus, les mesures de viscosité pouvant d'ailleurs être altérées, surtout pour les fortes teneurs salines, par l'existence d'une thixotropie. Les résultats sont analogues à ceux qui seront indiqués plus loin, à propos des sols de sulfure d'arsenic dont les granules sont négatifs comme les particules de bentonite. Comme pour ces sols, si l'on exprime les concentrations en équivalent-grammes par litre, on constate que la concentration qui correspond au minimum de la viscosité et la valeur même de ce minimum dépendent principalement de la valence du cation. La concentration nécessaire pour atteindre le minimum diminue très nettement à mesure que croît la valence du cation ; pour la suspension envisagée elle est de l'ordre de :

- | | | |
|------|-------------|---------------|
| 1. | $10^{-3} N$ | pour ClK |
| 0,5 | — | pour Cl^2Ba |
| 0,2 | — | pour Cl^3Al |
| 0,05 | — | pour Cl^4Th |

L'influence exercée par la nature de l'anion pour un même cation (Na^+) conduit à des résultats plus complexes. Pour les sels à anion monovalent les résultats sont sensiblement indépendants de la nature de l'anion. Il n'en est plus ainsi si l'on envisage l'action de la soude et celle des sels à anion polyvalent, ainsi que le montrent les résultats consignés dans le tableau XV où γ représente la concentration en équivalent-grammes par litre.

TABLEAU XV

Action de la soude et des sels à anion polyvalent sur la bentonite

γ	OH Na	CITRATE DE Na	$\text{PO}_4 \text{K}^3$	OXALATE DE K
0	1,960	1,960	1,960	1,960
$0,05 \cdot 10^{-3} \text{ N}$	»	»	»	1,939
0,1 »	1,908	1,905	»	2,000
0,25 »	1,968	1,928	»	»
0,5 »	1,931	1,947	»	1,997
1 »	1,905	1,935	1,928	1,988
2 »	1,908	1,937	»	»
5 »	»	1,885	1,875	1,967
6,66 »	»	»	2,023	1,956
10 »	»	»	2,896	2,032

A mesure que la concentration croît, la viscosité diminue d'abord, passe par un minimum, augmente ensuite, passe par un maximum puis décroît à nouveau et dans certains cas passe par un minimum pour recroître ensuite. On voit que la loi de variation est très complexe et traduit sans doute l'influence successive de l'adsorption des 2 ions du sel. Les variations de viscosité par addition progressive de soude ou de citrate de soude sont analogues à celles que nous avons observées sur les suspensions colloïdales d'argile.

18. — *Etude optique des suspensions de bentonite*

1. — Au moyen du spectrophotomètre de Jobin et Yvon, nous avons étudié comment varie le long du spectre la densité optique d'une suspension de bentonite contenant 0,218 g. de bentonite pour 100 cm^3 . Le tableau XVI donne, pour un certain nombre de longueurs d'onde λ , les valeurs de la densité optique h .

TABLEAU XVI
Densités optiques d'une solution de bentonite

λ	h	λ	h
700	0,17	550	0,27
680	0,18	540	0,28
650	0,20	530	0,30
600	0,22	500	0,36
580	0,25	450	0,35
560	0,26		

Si l'on représente sur un graphique les valeurs de $\log. h$ en fonction des valeurs de $\log. \lambda$, on constate que les points figuratifs se placent très sensiblement sur une droite de coefficient angulaire égal à -2, en sorte que l'on a :

$$h = A. \lambda^{-2}$$

Comme pour l'argile, la variation de la densité optique en fonction de la longueur d'onde est régie par une loi analogue à celle énoncée par lord Rayleigh avec un exposant $n = -2$. L'exposant relatif à la bentonite est plus petit que celui trouvé antérieurement pour l'argile ($n = -2,26$). Ce résultat semble indiquer que les particules de bentonite en suspension dans l'eau ont en moyenne un volume plus grand que celui des particules d'argile, ce qui pourrait tenir à la propriété bien connue qu'ont les grains de bentonite de gonfler très fortement par imbibition au contact de l'eau ; quoi qu'il en soit, les déductions que l'on peut tirer de l'étude de la variation de la densité optique en fonction de la longueur d'onde pour la bentonite et pour l'argile s'accordent avec celles auxquelles nous a conduit la détermination des coefficients de gonflement :

7 pour l'argile,
26 pour la bentonite.

Il y a là des indications concordantes à partir de considérations différentes qui s'étayaient mutuellement.

2. — Pour une longueur d'onde déterminée ($\lambda = 520 \text{ m}\mu$) nous avons étudié comment varie la densité optique lorsqu'on dilue progressivement la suspension de bentonite. La suspension initiale contenait 2,860 g. de bentonite pour 100 cm³. Le tableau XVII donne pour la longueur d'onde $\lambda = 520 \text{ m}\mu$ les valeurs de la densité optique h et du produit νh relatives à des degrés ν de dilution croissants (la valeur $\nu = 1$ correspond à la solution initiale ren-

fermant $c_0 = 2,860$ g. pour 100 cm^3 et une valeur quelconque de v à une concentration c_0/v).

TABLEAU XVII

Densité optique d'une suspension de bentonite progressivement diluée ($\lambda = 520 \text{ m}\mu$)

v	h	vh	$\omega = \frac{1}{h} \cdot \log_e \eta / \eta_0$
1	7,43	7,43	0,222
1,11	7,38	8,14	0,190
1,33	7,24	9,62	0,154
1,54	7,14	10,99	0,128
2	7,02	14,04	0,095
2,5	7,02	17,55	0,074
3,33	6,66	22,19	0,060
5	4,28	21,4	0,058
10	2,09	20,9	0,040
20	1,34	26,8	0,043
50	0,63	31,5	0,031
100	0,276	27,6	0,036
200	0,156	31,2	»
500	0,065	32,5	»

On voit que le produit $vh = \frac{c_0 h}{c}$ augmente avec la dilution, contrairement à ce que nous avons observé pour l'argile. Les suspensions de bentonite n'obéissent pas à la loi de Beer.

L'expression $\omega = \frac{1}{h} \log_e \frac{\eta}{\eta_0}$ va en diminuant à mesure que la dilution croît, ce qui paraît assez surprenant étant donné que le coefficient ω est en rapport avec le nombre des particules fournies par l'unité de masse du corps en suspension supposé non imbibé de milieu solvant. Le résultat ainsi obtenu semblerait indiquer que, contrairement à ce qui s'observe pour la plupart des suspensions, le nombre de ces particules va en croissant en même temps que la concentration en bentonite de la suspension, ce qui pourrait tenir à ce que dans le cas de la bentonite, la viscosité est toujours associée à une rigidité qui va en croissant avec la concentration de la suspension et qui constitue une perturbation telle que les valeurs obtenues pour la viscosité ne répondent plus à leur signification théorique.

19. — Transformations irréversibles des suspensions de bentonite

Contrairement à ce que nous avons trouvé pour l'argile, les suspensions de bentonite ne sont pas détruites par la congélation ;

après évaporation à basse température, les particules se dispersent à nouveau. Mais le résidu sec obtenu après calcination ne se remet plus en suspension.

Nous n'avons pas constaté en fonction du temps de variations notables de la viscosité d'une suspension de bentonite pour des échantillons conservés à 0° et à 33°. Cependant, la viscosité de l'échantillon maintenu à 70° augmente notablement en fonction du temps comme le montrent les nombres suivants, alors que pour les autres colloïdes que nous avons étudiés et notamment pour l'argile, on observe toujours une diminution de viscosité en fonction du vieillissement.

temps (jours) ..	0	2	15	32	50	70
η / η_0	1,655	1,742	1,820	1,954	2,062	2,249

Les divers caractères rapportés dans ce paragraphe éloignent les suspensions de bentonite de l'argile colloïdale.

CHAPITRE III

Étude des solutions de colloïdes humiques

20. — *Colloïdes humiques utilisés*

Nos recherches ont porté sur une suspension de colloïdes humiques, extraits par M. Demolon, inspecteur général des stations agronomiques, du fumier artificiel de paille, dans lesquels le taux de matières minérales était négligeable. Les concentrations des diverses suspensions étudiées ont été exprimées en grammes de matière sèche pour 100 cm³ de suspension (on les déterminait par évaporation dans le vide sec jusqu'à poids constant). Toutes ces suspensions ont un caractère acide très net (pH = 3,6) pour une concentration de 0,15 g. pour 100 cm³.

21. — *Etude de la viscosité en fonction de la concentration*

Par dilution dans l'eau distillée d'une solution initiale renfermant 2,268 g. de colloïdes humiques pour 100 cm³, nous avons préparé des solutions de concentrations décroissantes dont nous avons déterminé les viscosités par rapport à l'eau à la température de 26° au moyen du viscosimètre de Baume-Vigneron. Les densités étaient mesurées à la même température par la méthode du flacon.

Dans le tableau XVIII on a indiqué : 1° les concentrations c en grammes par cm³ des diverses suspensions ; 2° la viscosité relative η/η_0 par rapport à l'eau ; 3° l'expression $\frac{1}{c} \log_e \frac{\eta}{\eta_0}$

TABLEAU XVIII

Viscosité des solutions de colloïdes humiques à 26°

$c \times 10^2$	η/η_0	$1/c \log_e \eta/\eta_0$
0,567	1,196	31,51
0,605	1,210	31,46
0,756	1,282	32,82
1,134	1,539	37,97
1,5125	1,902	42,45
1,701	2,305	49,03
2,268	3,906	60,00

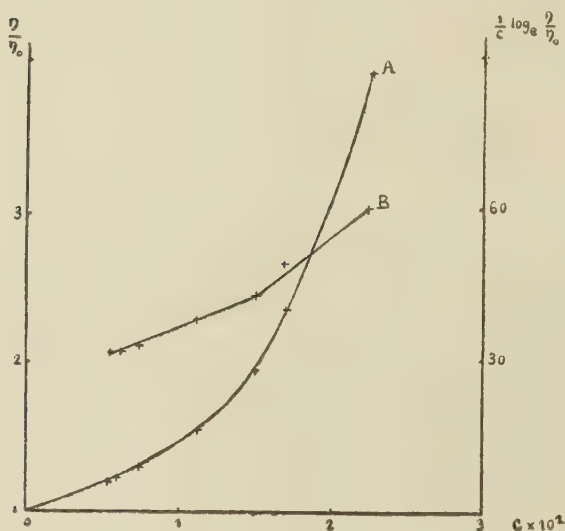


FIG. 8

Comme dans le cas des colloïdes hydrophiles, la viscosité augmente rapidement avec la concentration, la loi étant loin d'être linéaire, ainsi que le montre la courbe A de la figure 8. Toutefois, si on représente les valeurs de $\frac{1}{c} \log_e \frac{\eta}{\eta_0}$ en fonction de la concentration, on constate que les points figuratifs se placent très sensiblement sur une droite B, tout au moins pour les concentrations ne dépassant pas 0,015 g. par cm³. On peut ainsi poser :

$$\frac{1}{c} \log_e \frac{\eta}{\eta_0} = A + B c \quad (1)$$

Le graphique qui a été tracé permet de calculer les valeurs de A et de B :

$$A = 24 \qquad B = 1157$$

Pour de très faibles valeurs de la concentration, $\log_e \eta/\eta_0$ peut être pris égal à $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$ et la formule (1) se réduit à :

$$\lim. \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} = A = 24$$

Les formules 20 et 20 bis du chapitre I fournissent pour le coefficient de gonflement des colloïdes humiques au contact de l'eau :

$$\frac{\varphi}{\varphi_0} = \frac{A \delta}{4,5} \text{ d'après la formule de Kunitz,}$$

$$\frac{\varphi}{\varphi_0} = \frac{A \delta}{2,5} \text{ d'après la formule d'Einstein}$$

Avec les valeurs de A et de δ relatives aux colloïdes humiques :

$$A = 24 \qquad \delta = 1,2^1$$

on obtient :

$$\varphi/\varphi_0 = 6,4 \text{ d'après la formule de Kunitz,}$$

$$\varphi/\varphi_0 = 11,5 \text{ d'après la formule d'Einstein.}$$

Il est curieux de signaler que les valeurs ainsi obtenues sont du même ordre de grandeur que celles relatives aux colloïdes argileux, mais qu'elles sont très inférieures à celles que fournissent les colloïdes nettement hydrophiles comme la gomme arabique pour laquelle le même calcul conduit à des valeurs du quotient φ/φ_0 de l'ordre de 34 par application de la relation s'appuyant sur la formule de Kunitz et de 61,2 par application de la relation obtenue à partir de la formule d'Einstein.

22. — Influence de l'alcool et de l'acétone

A partir d'une solution renfermant $c = 5,0146$ g. pour 100 cm^3 , nous avons préparé les mélanges suivants qui étaient complétés avec de l'eau de manière à fournir un volume total de 50 cm^3 :

(A ₁)	15 cm ³ de A	+	eau		
(A ₂)	—	+	10 cm ³ d'alcool	+	eau
(A ₃)	—	+	20 —	—	+
(A ₄)	—	+	25 —	—	+

1. La valeur δ a été calculée à l'aide de la méthode indiquée dans le § 6.

(A₅) 15 cm³ de A + 30 cm³ d'alcool + eau
 (A₆) — + 35 — — + —

La viscosité de ces mélanges a été comparée à celle d'un milieu identique au milieu solvant dans lequel se trouvent dispersés les colloïdes humiques, c'est-à-dire respectivement :

à l'eau..... pour le mélange A₁
 à une solution hydroalcoolique contenant :
 10 cm³ d'alcool dilués à 50 cm³ — A₂
 20 — — — A₃
 25 — — — A₄
 30 — — — A₅
 35 — — — A₆

Les résultats obtenus ont été rassemblés dans le tableau XIX donnant pour les divers teneurs en alcool P, rapportées à 100 cm³ des mélanges, les durées d'écoulement t mesurées au viscosimètre Baume-Vigneron et les densités d des diverses suspensions, les durées d'écoulement t_0 et les densités d_0 des milieux solvants correspondants, le quotient $\eta = \frac{d t}{d_0 t_0}$ désignant la viscosité relative de la suspension de colloïdes humiques par rapport au milieu solvant.

TABLEAU XIX
Action de l'alcool sur la viscosité des solutions de colloïdes humiques

	P	t	d	t_0	d_0	η/η_0
A ₁	0	73 ^s	1,0017	37 ^{s4}	0,9968	1,961
A ₂	20	139 ^{s5}	0,975	66 ^{s4}	0,971	2,100
A ₃	40	184 ^{s6}	0,948	95 ^{s5}	0,943	1,935
A ₄	50	176 ^{s3}	0,921	103 ^{s4}	0,918	1,710
A ₅	60	162 ^{s8}	0,911	102 ^{s8}	0,905	1,601
A ₆	70	153 ^{s6}	0,887	98 ^{s3}	0,881	1,592

Pour de très faibles teneurs en alcool, la viscosité par rapport au milieu solvant semble d'abord croître très légèrement, mais, après avoir passé par un maximum peu accusé, elle va ensuite en décroissant de plus en plus à mesure que le milieu solvant s'enrichit en alcool (courbe A, figure 9). Ainsi, en ce qui concerne l'influence de l'alcool sur la viscosité, les suspensions de colloïdes humiques se comportent comme des solutions de colloïdes hydrophiles. Il peut sembler naturel d'admettre, comme on le fait pour ces derniers¹, que l'alcool agit en deshydratant les micelles et par

1. KRUYS, *Les colloïdes*, Alcan, Paris, 1933, p. 211.

suite en diminuant le volume total que celles-ci occupent dans la suspension.

Cependant, tandis que dans le cas des colloïdes hydrophiles usuels (gomme arabique, amidon, agar-agar, etc.) une concentration suffisante en alcool finit par entraîner la précipitation du colloïde, on ne constate pas une telle précipitation pour les colloïdes humiques

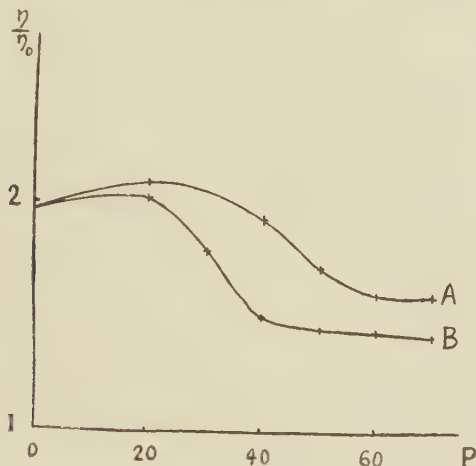


FIG. 9

même pour de fortes teneurs en alcool et au contraire l'addition d'alcool semble augmenter notablement leur dispersion dans le milieu solvant.

Le tableau XX reproduit les résultats de mesures identiques à celles consignées dans le tableau XIX, mais dans lesquelles l'acétone a été substituée à l'alcool.

TABLEAU XX

Action de l'acétone sur la viscosité des solutions de colloïdes humiques

	P	<i>t</i>	<i>d</i>	<i>t</i> ₀	<i>d</i> ₀	η/η ₀
B ₁	0	73 ^s	1,0017	37 ^s 4	0,9968	1,961
B ₂	20	101 ^s 8	0,978	50 ^s 3	0,973	2,032
B ₃	30	100 ^s	0,965	56 ^s 0	0,961	1,793
B ₄	40	88 ^s 3	0,953	59 ^s 2	0,947	1,499
B ₅	50	84 ^s 4	0,935	58 ^s 6	0,931	1,450
B ₆	60	77 ^s 4	0,919	54 ^s 7	0,911	1,443
B ₇	70	65 ^s 1	0,896	47 ^s 5	0,881	1,416

Les résultats (courbe B, fig. 9) sont analogues à ceux obtenus avec l'alcool. L'acétone se comporte comme un deshydratant plus énergique, abaissant plus fortement la viscosité et corrélativement diminuant davantage le volume propre occupé par les particules du colloïde.

23. — Influence des électrolytes

Kruyt a montré que pour des solutions de colloïdes hydrophiles (gomme arabique, agar-agar, amidon, etc.), l'addition de divers sels en quantités très faibles entraînait une diminution de la viscosité d'autant plus rapide que la valence de l'ion actif (cathion) est plus grande; il a attribué cette diminution à la fixation par

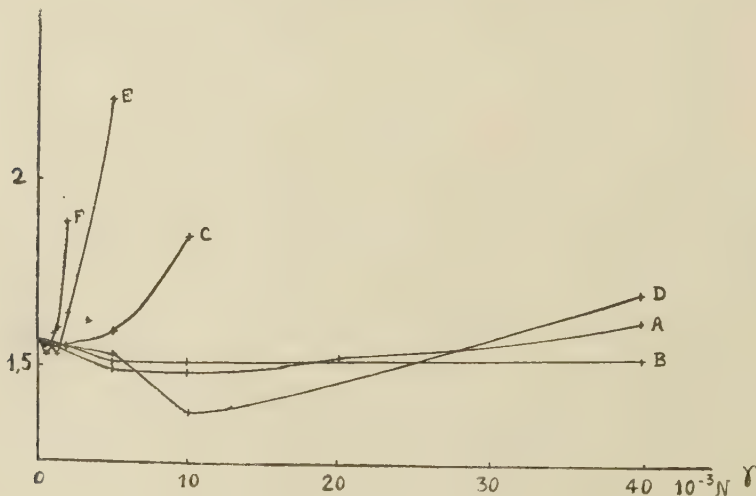


FIG. 10

les granules du colloïde d'ions de signe contraire qui en atténuent la charge, d'où le nom d'effet d'électroviscosité qu'il a proposé pour désigner le phénomène¹. Il nous a paru intéressant de rechercher si on pouvait l'observer avec une intensité comparable sur les solutions de colloïdes humiques. Les expériences étaient faites en mélangeant à volumes égaux la solution de colloïdes

1. KRUYT, *loc. cit.*, p. 211.

humiques, soit avec de l'eau, soit avec des solutions électrolytiques de diverses concentrations.

Des résultats très nets ont été obtenus avec une solution renfermant 0,765 g. de colloïdes humiques pour 100 cm³.

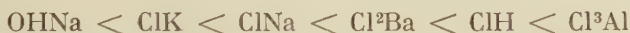
On les trouvera consignés dans le tableau XXI et représentés sur les courbes de la figure 10 ; dans tous les cas les concentrations γ de l'électrolyte ajouté sont exprimées en équivalent-grammes du cation par litre.

TABLEAU XXI

Action des électrolytes sur la viscosité des solutions de colloïdes humiques

γ	ClK (A)	ClNa (B)	ClH (C)	OHNa (D)	Cl ² Ba (E)	Cl ³ Al (F)
0	1,571	1,571	1,571	1,571	1,571	1,571
0,1. 10 ⁻³ N	»	»	1,555	»	»	1,561
0,2 »	»	»	1,565	»	»	1,563
0,28 »	»	»	»	»	»	1,562
0,5 »	»	»	1,538	»	»	1,565
1 »	»	»	1,551	»	1,550	1,590
1,33 »	»	»	»	»	1,530	1,599
1,43 »	»	»	»	»	1,548	»
2 »	1,544	1,553	1,545	1,550	1,638	1,887
5 »	1,493	1,512	1,582	1,536	2,222	»
10 »	1,488	1,519	1,847	1,380	«	»
20 »	1,528	1,525	»	»	»	»
40 »	1,623	1,529	»	1,712	»	»

Pour tous les électrolytes, la viscosité passe nettement par un minimum dont la valeur va en croissant dans l'ordre suivant des sels :



Ces minima s'obtiennent pour des concentrations variant en sens inverse :

$$\gamma(\text{ClNa}) > \gamma(\text{Cl}^2\text{Ba}) > \gamma(\text{OHNa}) > \gamma(\text{ClK}) > \gamma(\text{ClH}) > \gamma(\text{Cl}^3\text{Al})$$

Ainsi la viscosité des solutions de colloïdes humiques est-elle sensible à l'action des électrolytes, ce qui différencie nettement ces solutions des suspensions d'argile colloïdale, pour lesquelles nous n'avons pu constater aucune influence appréciable des électrolytes sur la viscosité, et les rapproche des suspensions de bentonite. Cependant, dans le cas des colloïdes humiques, l'action des électrolytes sur la viscosité est très inférieure à celle qu'on observe avec les colloïdes hydrophiles les plus typiques comme la gomme arabique ou l'agar-agar, et les résultats consignés ci-dessus sont

assez comparables à ceux que nous avons obtenus avec une solution colloïdale de sulfure d'arsenic, quoiqu'un peu plus accusés. Ainsi, du point de vue de l'action que les électrolytes exercent sur la viscosité de leur solution, les colloïdes humiques apparaissent comme intermédiaires entre les colloïdes hydrophiles les plus typiques et les colloïdes suspensoïdes.

24. — *Etude optique des solutions de colloïdes humiques*

Nous avons étudié comment varie la densité optique d'une solution de colloïdes humiques lorsqu'on la dilue progressivement avec de l'eau distillée. Le tableau XXII donne les valeurs de la densité optique h obtenues pour diverses valeurs du volume v fourni, après dilution, par 1 cm³ de la suspension initiale renfermant 0,153 g. d'humus pour 100 cm³ et les valeurs des produits vh correspondants.

TABLEAU XXII

Densité optique des solutions de colloïdes humiques pour $\lambda = 540 \text{ m}\mu$

v	h	vh
1	5,50	5,50
2	2,75	5,50
5	1,15	5,75
10	0,55	5,50
25	0,23	5,75
50	0,102	5,10
100	0,052	5,20

Le produit vh conserve une valeur sensiblement invariable lorsqu'on dilue la solution jusqu'à $v = 100$. La solution colloïdale d'humus obéit ainsi à la loi de Beer, comme les solutions d'argile colloïdale, d'où on peut conclure que les particules d'humus n'éprouvent pas de modifications appréciables au cours de la dilution.

Ce résultat qui rapproche les colloïdes humiques des colloïdes suspensoïdes les éloigne de certains colloïdes hydrophiles comme la gomme arabique et la bentonite pour lesquels, ainsi que nous l'avons déjà mentionné, la loi de Beer apparaît comme grossièrement en désaccord avec les résultats expérimentaux.

25. — *Transformations irréversibles des solutions de colloïdes humiques*

Les solutions de colloïdes humiques peuvent être le siège de

transformations irréversibles qui les rapprochent des colloïdes dits suspensoïdes.

Par chauffage à 100°, on observe une véritable floculation rappelant celle qu'éprouvent dans les mêmes conditions les solutions de protéines. Mais, par congélation, on observe également une destruction de la suspension, les particules d'humus déposées ne pouvant plus fournir de suspension stable par agitation, et c'est là un caractère fréquent dans les solutions de colloïdes suspensoïdes comme le sulfure d'arsenic, l'hydrate ferrique, etc., qui se détruisent par la congélation.

Le résidu sec obtenu par évaporation, même à basse température, d'une solution de colloïdes humiques, ne peut plus être dispersé à nouveau au contact de l'eau, et c'est là un caractère qui rapproche les colloïdes humiques de nombreux suspensoïdes.

Enfin, les solutions des colloïdes humiques éprouvent en fonction du temps une évolution, d'autant plus rapide qu'elles sont maintenues à une température plus élevée, se traduisant par une diminution de la viscosité de leur solution, qui semble tendre vers une limite, ainsi que le montrent les valeurs contenues dans le tableau XXIII représentant comment varie la viscosité relative η/η_0 pour une solution de colloïdes humiques de concentration $c = 1,5125$ g. pour 100 cm³ maintenue à 35° et à 70°.

TABLEAU XXIII

Variation de la viscosité d'une solution de colloïdes humiques en fonction du temps

CHAUFFAGE A 35°

TEMPS	η/η_0
0	1,961
46 h.	1,947
122 h.	1,870
190 h.	1,861
252 h.	1,870

CHAUFFAGE A 70°

TEMPS	η/η_0
0	1,961
41 h.	1,824
87 h.	1,813
279 h.	1,824

CHAPITRE IV

Étude des sols de sulfure d'arsenic

26. — Préparation des sols de sulfure d'arsenic

Les sols de sulfure d'arsenic ont été préparés par la méthode habituelle consistant à faire passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers une solution d'anhydride arsénieux, l'excès d'hydrogène sulfuré étant ensuite éliminé par passage d'un courant de gaz inerte (azote); dans quelques cas, nous avons éliminé l'excès d'hydrogène sulfuré par un lent courant d'air débarrassé de CO^2 par barbotage dans une solution de soude. La viscosité des sols de S^3As^2 étant toujours relativement faible, il y avait intérêt, afin d'accroître cette viscosité et la précision de sa mesure, à disposer de sols aussi concentrés que possible. Nous avons utilisé pour leur préparation des solutions d'anhydride arsénieux (4 à 4,5 g. pour 100 cm^3) obtenues par saturation à l'ébullition en présence d'un excès d'anhydride arsénieux. On éliminait dans tous les cas les grosses particules qui se forment parfois et qui troublent l'homogénéité des liqueurs en soumettant les sols aussitôt après leur préparation à une centrifugation de 5 minutes à 5.000 tours par minute, ce qui fournit des solutions colloïdales d'une limpidité absolue. La concentration des sols était déterminée par pesée du résidu obtenu après évaporation d'un certain volume du sol dans le vide en présence d'acide sulfurique. Cette concentration a varié pour les sols que nous avons utilisés de 4,5 à 6 g. pour 100 cm^3 .

27. — Etude de la viscosité en fonction de la concentration

1° Influence de la concentration.

Nous avons étudié comment varie la viscosité d'un sol de S^3As^2 lorsqu'on le dilue progressivement. Nos expériences ont porté sur

divers échantillons préparés dans des conditions différentes ou étudiés à des temps différents après leur préparation ; nous avons ainsi constaté que pour des concentrations voisines, les viscosités pouvaient prendre des valeurs nettement différentes, ce qui montre que la viscosité d'un sol de $S^3 As^2$ est loin d'être fixée uniquement par sa concentration et qu'elle dépend de son mode de préparation, et de toute son histoire antérieure. Par dilution avec de l'eau distillée du sol initial, nous avons préparé des sols de concentration décroissante dont nous avons déterminé les viscosités relatives par rapport à l'eau à la température de 26° au moyen d'un viscosimètre d'Ostwald. Les densités étaient mesurées à la même température par la méthode du flacon.

Le tableau XXIV reproduit les résultats fournis par les dilutions de divers sols A, B, C, D, E, F.

Sol A : $c_0 = 5,755$ g. pour 100 cm^3 , SH^2 éliminé par un courant d'azote, conservé à 0° et étudié 5 jours après sa préparation.

Sol B : $c_0 = 4,790$ g. pour 100 cm^3 , SH^2 éliminé par un courant d'azote, conservé à 0° et étudié 34 jours après sa préparation ; ce sol a été préparé de manière à ce que les micelles de $S^3 As^2$ soient plus volumineuses que celles du sol A.

Sol C : $c_0 = 5,600$ g. pour 100 cm^3 , SH^2 éliminé par un courant d'azote, conservé à 0° et étudié 3 jours après sa préparation.

Sol D : $c_0 = 4,700$ g. pour 100 cm^3 , SH^2 éliminé par un courant d'air, conservé à 0° et étudié 34 jours après sa préparation.

Sol E : $c_0 = 5,255$ g. pour 100 cm^3 , SH^2 éliminé par un courant d'air, conservé à 9° et étudié 353 jours après sa préparation.

Sol F : $c_0 = 5,019$ g. pour 100 cm^3 , SH^2 éliminé par un courant d'azote. Ce dernier sol a été préparé à partir du sol A auquel on a ajouté une quantité de Cl K suffisante pour que la concentration en électrolyte soit $N/10$; sous cette concentration ainsi que nous l'indiquerons plus loin (paragraphe 30), la viscosité passe par un minimum dont la valeur est voisine de la viscosité limite atteinte par le sol après un long vieillissement spontané ; les dilutions ont été effectuées avec une solution de Cl K de même concentration que le liquide intermicellaire ($N/10$).

Dans les tableaux on a indiqué : 1° les concentrations c ; 2° les viscosités relatives η/η_0 par rapport à l'eau ; 3° l'expression :

$$\frac{1}{c} \cdot \log_e \frac{\eta}{\eta_0}.$$

TABLEAU XXIV
Viscosité des sols de sulfure d'arsenic à 26°

c	A		B		C	
	η/η_0	$\frac{1}{c} \log_e \frac{\eta}{\eta_0}$	η/η_0	$\frac{1}{c} \log_e \frac{\eta}{\eta_0}$	η/η_0	$\frac{1}{c} \log_e \frac{\eta}{\eta_0}$
0,30 c ₀	1,146	8,0	1,082	5,5	1,055	3,0
0,40 c ₀	1,202	7,9	1,099	4,9	1,067	2,9
0,50 c ₀	1,244	7,8	1,128	5,0	1,088	3,0
0,65 c ₀	1,289	6,8	1,159	4,7	1,126	3,3
0,75 c ₀	1,329	6,6	1,179	4,6	1,153	3,4
0,90 c ₀	1,362	5,9	1,196	4,1	1,185	3,3
c ₀	1,456	6,5	1,243	4,5	1,208	3,3

c	D		E		F	
	η/η_0	$\frac{1}{c} \log_e \frac{\eta}{\eta_0}$	η/η_0	$\frac{1}{c} \log_e \frac{\eta}{\eta_0}$	η/η_0	$\frac{1}{c} \log_e \frac{\eta}{\eta_0}$
0,30 c ₀	1,031	2,1	1,007	0,44	1,008	0,50
0,40 c ₀	1,043	2,2	1,016	0,75	1,008	0,50
0,50 c ₀	1,057	2,3	1,022	0,82	1,012	0,46
0,65 c ₀	1,073	2,3	1,026	0,75	1,021	0,62
0,75 c ₀	1,087	2,3	1,036	0,90	1,025	0,65
0,90 c ₀	1,098	2,2	1,055	1,13	1,035	0,75
c ₀	1,111	2,2	1,064	1,20	1,040	0,76

A égalité de concentration les viscosités sont le plus fortes pour le sol A dans lequel l'excès de SH² a été éliminé par un courant d'azote et qui a été étudié peu de temps après sa préparation, le sol ayant été conservé à 0° entre le moment de sa préparation et celui où a été faite l'étude de la viscosité. Elles sont le plus faibles pour les sols E et F qui ont été étudiés, le premier après avoir été le siège d'une très longue évolution spontanée et l'autre d'une évolution rapide provoquée par l'introduction de Cl K sous une faible concentration ¹.

2° Coefficient de gonflement.

L'expression $\frac{1}{c} \cdot \log \frac{\eta}{\eta_0}$ varie à peu près linéairement pour tous les sols (figure 11).

1. Voir paragraphe 30.

Nous avons relevé sur les graphiques, la valeur limite A de l'expression $\frac{1}{c} \cdot \log_e \frac{\eta}{\eta_0}$ relative à une concentration nulle pour les divers sols utilisés et obtenu ainsi les valeurs suivantes :

Sols	A
A	8,6
B	5,6
C	2,9
D	2,2
E	0,2
F	0,5

Pour ces diverses solutions nous avons déterminé la densité δ de la matière constituant les particules par la méthode développée

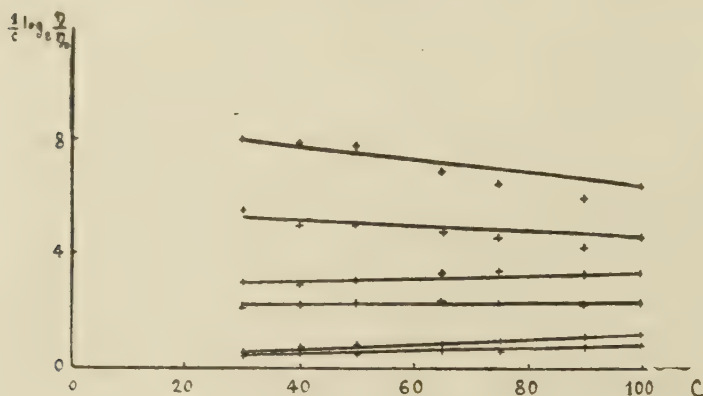


FIG. 11

au paragraphe 6 en admettant que le volume du sol est la somme de ceux qu'occuperaient l'eau et les particules prises à l'état sec sans éprouver aucune contraction. Nous avons ainsi obtenu :

Pour le sol	A	$\delta = 2,81$
—	B	$\delta = 2,86$
—	C	$\delta = 2,95$
—	D	$\delta = 2,97$
—	E	$\delta = 3,02$
—	F	$\delta = 2,82$

Les valeurs ainsi calculées ne s'écartent pas notablement de

celle fournie par la détermination directe de la densité du sulfure d'arsenic cristallisé (environ 3,45 d'après divers auteurs) ¹.

Le tableau XXV donne les valeurs du coefficient de gonflement φ/φ_0 fournies par les relations indiquées au paragraphe 7.

$$\frac{\varphi}{\varphi_0} = \frac{A \delta}{4,5} \quad (\text{d'après la formule de Kunitz})$$

$$\frac{\varphi}{\varphi_0} = \frac{A \delta}{2,5} \quad (\text{d'après la formule d'Einstein})$$

TABLEAU XXV

Coefficients de gonflement de divers sols de S³ As²

SOLS	$(\varphi/\varphi_0)_K$	$(\varphi/\varphi_0)_E$
A	5,3	9,6
B	3,6	6,6
C	1,9	3,4
D	1,4	2,6
E	0,13	0,24
F	0,37	0,67

On voit que les formules que nous avons utilisées conduisent pour φ/φ_0 à des valeurs qui, dans le cas des sols E et F sont inférieures à l'unité ; de telles valeurs paraissent bien ne pas avoir grande signification physique et leur obtention justifie les réserves que nous avons cru devoir formuler en établissant au paragraphe 7 les formules théoriques permettant le calcul du gonflement φ/φ_0 . Ces valeurs anormales doivent tenir sans doute à ce que le coefficient a de la formule d'Einstein généralisée :

$$\eta = \eta_0 (1 + a \varphi)$$

prend, tout au moins dans le cas des deux derniers sols, des valeurs anormalement petites, inférieures à la valeur théorique d'Einstein : 2,5.

3^o Valeur limite de l'expression : $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \varphi}$

Si on admettait que le volume des micelles fut celui qu'on peut calculer d'après la concentration et la densité de la matière constituant les micelles, soit $\varphi = \frac{c}{\delta}$,

1. PASCAL, *Traité de chimie minérale*, t. III, p. 640.

l'expression :

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \varphi} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \cdot \frac{\delta}{c}$$

fournirait la constante de l'expression :

$$\eta = \eta_0 (1 + a \varphi)$$

On a calculé les valeurs de a pour les diverses concentrations et représenté les valeurs obtenues en fonction de c pour les divers sols. Les points se placent sur des courbes dont nous avons relevé l'ordonnée à l'origine. Voici les valeurs du coefficient a relatives à des sols infiniment dilués fournis par les divers échantillons :

Pour le sol A	$a = 28,4$
— B	$a = 16$
— C	$a = 8$
— D	$a = 6,6$
— E	$a = 1$
— F	$a = 1$

Il nous a paru intéressant d'examiner comment varie le coefficient a au cours de l'évolution lente qu'éprouve un sol de S^3As^2 à partir de sa préparation. Le tableau XXVI résume les résultats relatifs à deux sols maintenus à diverses températures :

TABLEAU XXVI

Variation du coefficient a pour 2 sols de S^3As^2 : S_1 : 5,905 g. pour 100 cm³, (à gros grains) ; — S_2 : 6,235 g. pour 100 cm³ (à grains fins), pour lesquels SH^2 a été éliminé par un courant d'air.

TEMPS (jours)	0°		10°		33°		70°	
	S_1	S_2	S_1	S_2	S_1	S_2	S_1	S_2
0	6,78	9,0	6,78	9,0	6,78	9,0	6,78	9,0
1	»	»	»	»	5,9	7,5	4,8	5,7
2	6,4	8,5	6,3	7,6	»	»	4,2	4,09
7	6,2	8,3	5,8	6,5	4,8	5,2	3,1	2,6
10	»	»	»	»	4,6	4,6	3,0	2,5
21	5,8	7,1	5,7	5,5	4,0	3,8	»	»
62	5,5	5,5	4,5	4,6	2,7	3,2	»	»
87	5,4	5,3	4,0	4,2	»	»	»	»
193	4,6	5,3	3,8	4,0	»	»	»	»

On voit que le coefficient a diminue à mesure que le sol vieillit et semble tendre vers une limite qui ne diffère pas beaucoup de 2,5.

28. — *Variation de la viscosité au cours du vieillissement*

Dès ses premières recherches sur les solutions colloïdales, Graham avait signalé comme l'un de leurs caractères le plus important, l'évolution lente dont elles sont le siège après leur préparation. Cette évolution se manifeste par la variation d'un grand nombre de leurs propriétés. Dans le cas des sols de sulfure d'arsenic, nous avons constaté dans tous les cas une diminution très nette de leur viscosité à partir du moment où leur préparation est terminée. Cette diminution est d'autant plus rapide que le sol est maintenu à une température plus élevée. C'est ce qui résulte des nombres rassemblés dans le tableau XXVII se rapportant à un sol renfermant 5,780 g. de $S^3 As^2$ pour 100 cm^3 dans lequel l'excès de SH^2 a été éliminé par un courant d'azote.

TABLEAU XXVII

Viscosités d'un sol de $S^3 As^2$ conservé à diverses températures

TEMPS (jours)	0°	9°	33°	70°
0	1,518	1,518	1,518	1,518
2	»	»	»	1,187
4	1,471	1,409	1,255	1,143
6	1,468	1,393	1,220	1,112
13	»	»	1,140	1,064
27	1,420	1,306	1,091	»
47	1,360	1,214	1,068	»
77	1,244	1,160	»	»
163	1,163	1,097	»	»

Les résultats consignés dans le tableau XXVII et que nous avons retrouvés sur un grand nombre d'autres échantillons de sols de $S^3 As^2$ montrent combien est considérable la diminution spontanée de viscosité qu'éprouvent ces sols ; cette diminution traduit un travail interne considérable se produisant dans les granules du sol au cours duquel doivent se modifier le volume, la structure et la forme même des granules.

29. — *Influence de la grosseur des granules*

Nous avons comparé du point de vue de leurs viscosités deux sols de $S^3 As^2$ préparés à partir d'une même solution d'anhydride

arsénieux ayant des concentrations très voisines, mais l'un S_1 (5,905 g. de $S^3 As^2$ pour 100 cm^3) obtenu par l'action d'un courant lent de SH^2 (colloïde à gros grains) et l'autre S_2 (6,235 g. de $S^3 As^2$ pour 100 cm^3) par l'action d'un courant rapide du même gaz (colloïde à grains fins).

Aussitôt après la préparation, les sols ont été débarrassés de l'excès de SH^2 par passage simultané d'un courant d'air dans les deux flacons de manière que le barbotage de l'air se produise exactement dans les mêmes conditions pour les deux échantillons. Les viscosités ont été mesurées sur les deux sols aussitôt après. Les mesures faites montrent très nettement que le sol à grains fins a une viscosité supérieure à celle du sol à gros grains, même en effectuant la correction relative à la différence des concentrations¹; on a suivi ensuite la variation de la viscosité pour des échantillons de chacun des deux sols maintenus à 0°, 10°, 33° et 70°. Les résultats obtenus ont été rassemblés dans le tableau XXVIII.

TABLEAU XXVIII

Influence de la grosseur des granules sur la viscosité d'un sol de $S^3 As^2$

TEMPS (jours)	0°		10°		33°		70°	
	S_1	S_2	S_1	S_2	S_1	S_2	S_1	S_2
0	1,135	1,190	1,135	1,190	1,135	1,190	1,135	1,190
1	»	»	»	»	1,118	1,157	1,097	1,121
2	1,128	1,178	1,126	1,160	»	»	1,086	1,086
6	1,124	1,170	1,120	1,142	1,097	1,109	1,063	1,058
10	»	»	»	»	»	»	1,061	1,052
15	»	»	»	»	1,080	1,083	»	»
21	1,116	1,150	1,109	1,116	1,074	1,080	»	»
62	1,109	1,116	1,091	1,097	1,055	1,068	»	»
87	1,108	1,112	1,081	1,089	»	»	»	»
193	1,092	1,112	1,076	1,097	»	»	»	»

Les résultats mentionnés dans le tableau XXVIII et représentés sur le graphique 12 montrent nettement :

1° que la viscosité du sol à grains fins est toujours supérieure à celle du sol à gros grains ;

1. Si l'on calcule la viscosité qu'aurait le sol à gros grains S_1 si sa concentration était la même que celle du sol à grains fins S_2 , on trouve en première approximation (en admettant que l'écart $\eta/\eta_0 - 1$ de la viscosité relative par rapport à l'unité est proportionnel à la concentration) : $\eta/\eta_0 = 1,142$.

2° que la viscosité diminue plus rapidement pour le sol à grains fins que pour le sol à gros grains, l'évolution qui traduit le vieillissement du sol s'effectuant plus rapidement dans le sol à grains fins que dans le sol à gros grains.

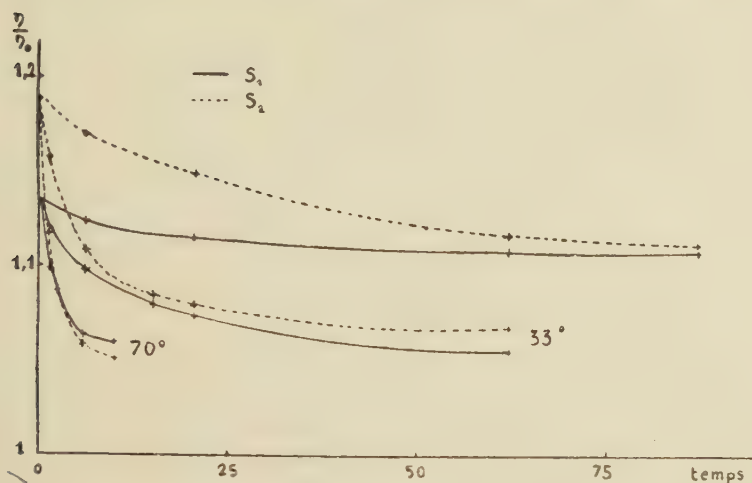


FIG. 12

lissement du sol s'effectuant plus rapidement dans le sol à grains fins que dans le sol à gros grains.

30. — Influence des électrolytes sur la viscosité des sols de $S^3 As^2$

D.-N. Chakravarti et N.-R. Dhar ont signalé ¹ que l'introduction d'un électrolyte sous des concentrations croissantes dans un sol de $S^3 As^2$ entraîne d'abord une diminution de la viscosité qui passe par un minimum pour une certaine concentration en électrolyte et augmente ensuite de plus en plus jusqu'à ce que soit atteinte la concentration pour laquelle l'évolution déterminée dans le sol entraîne la floculation.

Nous nous sommes proposé de reprendre ces recherches afin de préciser notamment l'influence de la nature des ions électrolytiques sur le phénomène.

Nos expériences ont été conduites de la manière suivante : à 10 cm³ du sol initial, soigneusement agité avant tout prélèvement

1. D.-N. CHAKRAVARTI et N.-R. DHAR, *Koll. Zeitsch.*, t. XIII, 1927, p. 124.

de manière à assurer l'homogénéité, on ajoutait 0,5 cm³ d'une solution électrolytique de concentration convenable et l'on comparait la durée d'écoulement τ du mélange ainsi réalisé à la durée d'écoulement τ_1 du mélange obtenu en ajoutant 0,5 cm³ d'eau à 10 cm³ du sol initial. Le quotient τ/τ_1 fait connaître la viscosité relative η/η_1 du sol contenant l'électrolyte par rapport à un sol de même concentration, mais ne contenant pas d'électrolyte; l'électrolyte introduit était toujours pris sous une concentration suffisamment faible pour qu'on puisse complètement négliger, dans la limite de précision des expériences, l'influence qu'exercent sur la durée d'écoulement dans le viscosimètre, les variations de densité dues à la présence de l'électrolyte.

Afin de déterminer l'action des cathions, nous avons comparé du point de vue de leur action sur la viscosité du sulfure d'arsenic les chlorures de divers cathions. Pour élucider l'influence des anions, nous nous sommes adressé à divers sels de potassium. Les tableaux XXIX donnent, pour diverses concentrations γ en équivalent-grammes par litre¹, les valeurs de η/η_1 relatives à l'action d'un certain nombre d'électrolytes. Les expériences ont été faites sur un sol renfermant 5,03 g. de S³As² pour 100 cm³, de densité à 26° $d = 1,031$ et dont la viscosité par rapport à l'eau, le jour où les expériences ont été commencées, était à la même température : $\eta/\eta_0 = 1,125$

TABLEAU XXIX

Action des électrolytes sur la viscosité d'un sol de S³As²

a) Chlorures à cathion monovalent.

γ	Cl Na	Cl K	Cl H	Cl N H ⁴
0	1	1	1	1
2,38 10 ⁻³ N	0,949	0,953	0,944	0,958
4,76 »	0,952	0,930	0,941	0,953
6,35 »	0,955	0,934	0,942	0,936
9,52 »	0,962	0,967	1,003	1,378
11,90 »	0,981	1,138	1,030	»
15,87 »	1,168	1,506	1,379	»

1. La concentration normale correspond par litre à une masse égale à la molécule gramme divisée par le nombre de valences échangées entre l'anion et le cathion.

b) Chlorures à cation polyvalent.

γ	$\text{Cl}^2 \text{ Ba}$	$\text{Cl}^2 \text{ Ca}$	γ	$\text{Cl}^3 \text{ Al}$	$\text{Cl}^4 \text{ Th}$
0	1	1	0	1	1
0,047 10^{-3} N	»	0,982	0,023 10^{-3} N	0,981	0,997
0,095 »	»	0,978	0,035 »	0,985	»
0,238 »	0,982	0,969	0,047 »	0,990	0,993
0,350 »	0,971	»	0,063 »	1,002	0,985
0,470 »	1,009	0,982	0,095 »	1,021	0,996
0,630 »	1,032	1,032	0,238 »	1,121	1,052
0,950 »	1,273	1,104	p,470 »	»	1,240

c) Divers sels de potassium.

γ	Cl K	$\text{NO}^3 \text{ K}$	$\text{SO}^4 \text{ K}^2$	$\text{C}^{204} \text{ K}^2$	$\text{CH}^3 \text{ CO}^2 \text{ K}$	$\text{PO}^4 \text{ K}^3$	OHK	FNa	Citrate trisodique
0	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2,38 10^{-3} N	0,953	0,950	0,948	0,957	0,975	0,968	0,969	0,955	0,983
4,76 »	0,930	0,942	0,938	0,941	»	0,957	0,978	0,944	0,955
6,35 »	0,934	0,937	0,939	0,942	0,944	0,951	0,950	0,943	0,950
9,52 »	0,967	0,951	0,951	0,950	0,944	0,944	0,944	0,947	0,949
11,90 »	1,138	1,009	0,995	0,965	0,958	0,942	0,942	0,963	0,949
15,87 »	1,506	1,082	1,062	0,989	0,970	0,937	0,936	0,986	0,944
23,80 »	»	»	»	1,295	0,989	»	0,936	1,200	0,962
47,60 »	»	»	»	»	1,068	»	»	»	0,988

Si l'on considère les résultats rassemblés dans l'ensemble des tableaux XXIX, on constate que dans tous les cas, la courbe représentant la viscosité en fonction de la concentration en électrolyte a une forme analogue : la viscosité diminue d'abord à mesure que la concentration croît, passe par un minimum, et croît ensuite de plus en plus pour atteindre une valeur très considérable lorsqu'on s'approche de la concentration déterminant la floculation. A condition d'exprimer les concentrations en équivalent-grammes par litre, comme nous l'avons fait dans les tableaux précédents, on constate que la concentration qui correspond au minimum de la viscosité et la valeur même de ce minimum dépendent principalement de la valence du cation. La concentration nécessaire pour atteindre le minimum diminue très nettement à mesure que croît la valence du cation ; pour le sulfure d'arsenic envisagé, elle est de l'ordre de :

5. 10^{-3} N pour les cations monovalents

0,25. 10^{-3} N — bivalents

0,05. 10^{-3} N — tri ou tétravalents.

Le minimum de la viscosité est de l'ordre de :

0,940	pour les cathions monovalents
0,970	— bivalents
0,980	— tri ou tétravalents

L'influence des anions associés à un même cation ne se traduit pas, dans la limite de précision de nos expériences, par des variations nettes de la concentration fournissant le minimum de la viscosité pas plus que de la valeur de la viscosité correspondant à ce minimum. C'est ce que confirment les valeurs rassemblées dans le tableau XXX où l'on voit que les concentrations de divers acides fournissant le minimum de la viscosité et les valeurs mêmes de ce minimum diffèrent peu pour les acides envisagés et ont des valeurs comparables à celles qu'on obtient pour Cl K ¹. Ces mesures se rapportent à un sol différent de celui correspondant aux mesures du tableau XXIX. Elles sont relatives à un sol renfermant 4,925 g. de S³As² pour 100 cm³, de densité à 26° $d = 1,030$ et dont la viscosité par rapport à l'eau, le jour où les expériences ont été commencées, était à la même température : $\eta/\eta_0 = 1,116$

TABLEAU XXX

Action des acides sur la viscosité d'un sol de S³As²

γ	SO ⁴ H ²	Cl H	NO ³ H	CH ³ CO ² H	C ² O ⁴ H ²	C ⁴ O ⁶ H ⁶	CCl ³ CO ² H	Cl K
0	1	1	1	1	1	1	1	1
0,952 10 ⁻³ N	»	0,940	»	»	0,958	»	0,946	»
2,38	0,936	0,939	0,936	0,969	0,963	0,950	0,926	0,939
4,76	0,933	0,925	0,930	0,959	0,935	0,957	0,939	0,929
6,35	0,936	0,940	0,937	0,953	0,934	0,940	0,935	0,926
9,52	0,933	0,956	0,978	0,963	0,939	0,944	0,939	»
11,90	0,939	1,172	1,005	0,967	»	0,929	1,029	»
15,87	0,959	»	»	»	0,947	0,990	»	»
23,80	1,127	»	»	»	1,083	»	»	»

Il nous a paru intéressant d'examiner les variations de η/η_0 produites par la potasse qui exerce une action dissolvante sur les granules de S³As². Le tableau XXXI donne les valeurs de la

1. A cet égard, nos mesures s'accordent avec celles de Chakravarti et Dhar, qui ont signalé que la chute de viscosité d'un sol de S³As² en présence d'acides est moins accusée qu'en présence d'autres électrolytes. Signalons cependant que l'écart est assez faible.

viscosité η/η_0 du sol par rapport au liquide intermicellaire pour diverses concentrations γ en équivalent-grammes par litre¹.

TABLEAU XXXI

Influence de la potasse sur la viscosité d'un sol de S^3As^2

$\gamma \times 10^2 0$	2,27	4,54	6,81	9,09	13,63	18,18	22,72	27,27	29,54	31,81	36,36
η/η_0	1,083	1,052	1,044	1,035	1,031	1,036	1,036	1,050	1,073	1,064	1,049

A mesure que croît la concentration de OHK, la viscosité relative η/η_0 diminue d'abord, passe par un minimum, croît ensuite jusqu'à atteindre un certain maximum (qui correspond à une viscosité relative voisine de la viscosité initiale), puis décroît à nouveau.

L'action des non électrolytes comme le glyocolle n'a pas d'influence appréciable sur la viscosité sous des doses comparables à celles envisagées dans le cas des électrolytes.

31. — *Comparaison entre l'action des électrolytes et le vieillissement spontané*

Nous venons de voir que les électrolytes sous des doses suffisamment faibles ont pour effet de diminuer la viscosité du sol de sulfure d'arsenic. D'autre part, il résulte des constatations mentionnées dans les paragraphes antérieurs que la viscosité du sol de sulfure d'arsenic diminue progressivement au cours du vieillissement spontané du sol. Il était intéressant de comparer les deux phénomènes. Dans le tableau XXXII nous avons relevé :

1° les valeurs minima η/η_1 de la viscosité du sol additionné d'électrolyte par rapport au sol normal. Ces valeurs étant données pour un certain nombre d'électrolytes ;

2° le quotient η/η_0 de la viscosité à l'instant t par rapport à la viscosité initiale pour un sol maintenu à température invariable ; les expériences ont été faites à 9° et à 33°.

1. Nous n'avons pu envisager ici la viscosité η/η_1 du sol additionné d'électrolyte par rapport au sol normal à cause des modifications apportées dans la viscosité du liquide intermicellaire, par les fortes concentrations de potasse.

TABLEAU XXXII

ÉLECTROLYTES	η/η_0	TEMPS (jours)	η/η_0 à 9°	η/η_0 à 33°
0	1	0	1	1
Cl K	0,930			
Cl N H ⁴	0,936	8	0,995	0,961
NO ³ K	0,937			
SO ⁴ K ²	0,938	20	0,989	0,946
C ² O ⁴ K ²	0,941			
Cl H	0,941	34	0,978	0,932
F Na	0,943			
C H ³ CO ² K	0,944	56	0,961	0,932
C ⁶ H ⁵ O ⁷ Na ²	0,944			
Cl Na	0,952	92	9,956	0,933
Cl ² Ca	0,969			
Cl ² Ba	0,971	112	0,951	»
Cl ³ Al	0,985			
Cl ⁴ Th	0,985	312	0,951	»

Il est curieux de signaler que l'addition d'un électrolyte à cation monovalent, sous la dose qui correspond au minimum de la courbe des viscosités en fonction des concentrations électrolytiques, produit sur la viscosité du sol un abaissement comparable à celui qui s'établit spontanément dans le sol comme limite de l'évolution dont il est le siège. Ainsi l'addition d'une dose très faible d'un électrolyte à cation monovalent aurait pour effet de rendre instantanée une évolution qui, en l'absence de tout électrolyte, se produit au bout d'un temps très long, d'autant plus long que la température à laquelle le sol a été maintenu est plus basse.

32. — *Influence d'un même électrolyte sur un sol de S³ As² à différents stades de son évolution*

Il était intéressant d'examiner l'action d'un même électrolyte ClK sur un même sol de sulfure d'arsenic pris à des stades différents de son évolution. Le sol étudié renfermait 5,255 g. de S³ As² pour 100 cm³, sa densité à 26° était $d = 1,032$ et sa viscosité par rapport à l'eau le lendemain de sa préparation était $\eta/\eta_0 = 1,321$; il a été conservé à la température de 10°.

Le tableau XXXIII donne la viscosité du sol à divers stades de son vieillissement et pour des concentrations différentes de ClK.

TABLEAU XXXIII

Viscosité en fonction du temps d'un sol de S^3As^2 en présence de ClK

γ	1 j.	3 j.	9 j.	15 j.	27 j.	121 j.
0	1,299	1,202	1,144	1,116	1,094	1,036
0,952 $10^{-3}N$	1,150	1,120	1,080	1,069	1,063	1,066
2,38 »	1,056	1,050	1,050	1,050	1,050	1,053
4,76 »	1,043	1,040	1,044	1,044	1,044	1,045
6,35 »	1,038	1,043	1,040	1,038	1,038	1,049
9,52 »	1,050	1,053	1,058	1,060	»	1,100
11,90 »	1,047	1,066	1,078	1,085	1,138	»
15,87 »	1,113	1,202	1,179	1,168	1,268	»

Nous avons représenté sur la figure 13 les variations de η/η_0 en fonction de la concentration en ClK fournies par les mesures faites sur des sols au bout de quelques durées d'évolution : A_1 (1 jour), A_2 (3 jours), A_3 (27 jours), A_4 (121 jours). Sur la figure 13 bis, nous avons représenté comment varie la viscosité en fonction du temps pour les sols de teneur croissante en ClK : B_0 ($\gamma = 0$), B_1 ($\gamma = 2,38$), B_2 ($\gamma = 4,76$), B_3 ($\gamma = 9,52$), B_4 ($\gamma = 11,90$).

Les courbes de la figure 13 montrent qu'au fur et à mesure que le sol évolue, le minimum de viscosité pour des concentrations voisines de $5.10^{-3}N$ va en s'atténuant, les viscosités relatives aux concentrations inférieures allant en diminuant au fur et à mesure que se produit l'évolution, tandis que les viscosités relatives aux concentrations supérieures vont en augmentant : il est curieux de constater que la viscosité relative à la concentration de ClK qui produit le minimum de viscosité reste sensiblement stationnaire au cours de l'évolution du sol. C'est ce que l'on voit encore mieux sur la figure 13 bis.

Nous avons repris une étude analogue relativement à l'action de Cl^2Ba . Les expériences ont été faites sur un nouveau sol renfermant 4,700 g. de S^3As^2 pour 100 cm^3 , de densité à $26^\circ d = 1,027$ et qui était maintenu dans une étuve à la température de 33° afin d'accélérer son évolution.

Le tableau XXXIV donne la viscosité η/η_0 du sol à divers stades de son vieillissement et pour des concentrations différentes γ' de Cl^2Ba .

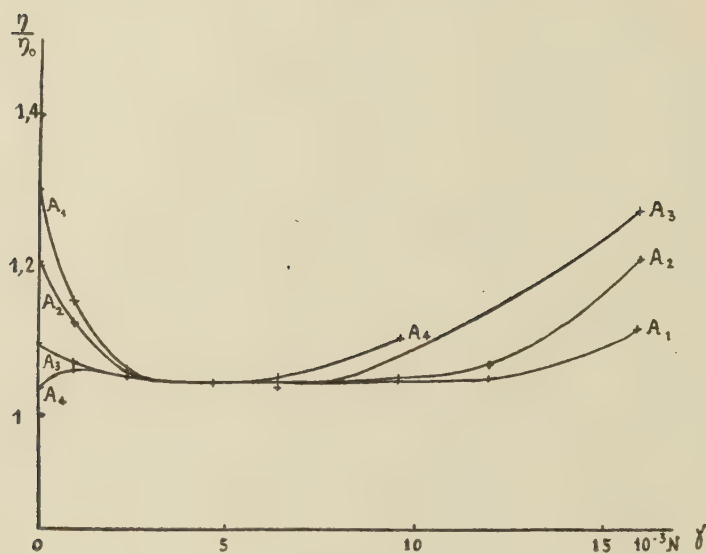


FIG. 13

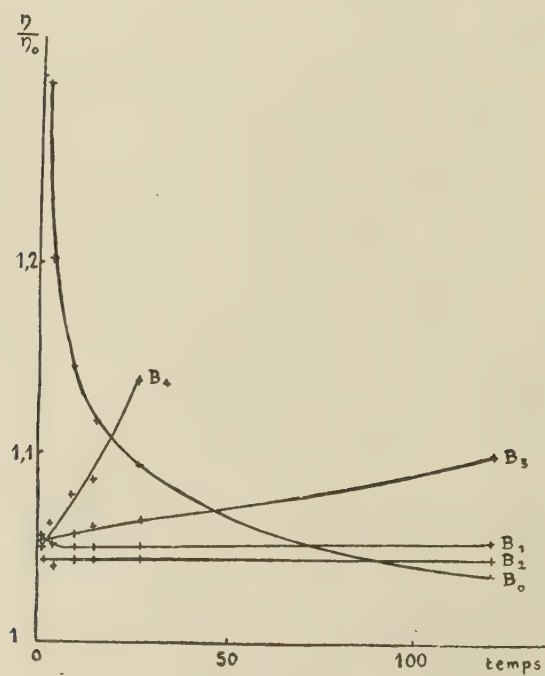


FIG. 13 bis

TABLEAU XXXIV

Viscosité en fonction du temps d'un sol de S^3As^2 en présence de Cl^2Ba

γ'	1 j.	3 j.	9 j.	16 j.	36 j.	89 j.
0	1,172	1,158	1,124	1,096	1,067	1,032
0,095 $10^{-3} N$	1,145	1,125	1,106	1,080	1,073	1,047
0,238 »	1,115	1,109	1,094	1,076	1,055	1,044
0,317 »	1,105	1,107	1,101	1,086	1,071	1,047
0,476 »	1,134	1,127	1,134	1,146	1,176	1,261
0,635 »	1,210	1,220	1,288	»	»	»

Les résultats ont été représentés sur les figures 14 et 14 bis. Les courbes 14 représentent la variation de η/η_0 en fonction de γ' pour des sols pris à divers stades de leur évolution :

A_1 ($t = 1$ j.), A_2 ($t = 9$ j.), A_3 ($t = 36$ j.), A_4 ($t = 89$ j.).

Les courbes 14 bis représentent les variations de η/η_0 en fonction du temps pour des sols contenant diverses concentrations en Cl^2Ba :

B_0 ($\gamma' = 0$), B_1 ($\gamma' = 0,238$), B_2 ($\gamma' = 0,317$), B_3 ($\gamma' = 0,476$).

Dans l'ensemble les résultats relatifs à l'action du chlorure de baryum sur le sol de S^3As^2 pris à des stades d'évolution croissants sont très comparables à ceux que fournit l'action de $Cl K$. Cependant, tandis que le minimum de viscosité observé en présence d'une concentration de $Cl K$ $\gamma = 5.10^{-3}N$ ne varie pas au cours de l'évolution du sol, le minimum de viscosité en présence de Cl^2Ba pris sous une concentration voisine de $\gamma' = 0,3.10^{-3}N$ va en diminuant légèrement au fur et à mesure que se prolonge la durée de conservation du sol à 33° . C'est qu'en effet, tandis que le minimum de viscosité obtenu en présence de $Cl K$ sur un sol fraîchement préparé est très voisin de la viscosité limite à laquelle parvient le sol à la fin de son évolution en l'absence de tout électrolyte, le minimum de viscosité obtenu dans les mêmes conditions en présence de Cl^2Ba est nettement supérieur à la viscosité limite. En dehors de ce léger écart, l'action qu'exerce Cl^2Ba sur la variation de viscosité du sol au cours de l'évolution de celui-ci est tout à fait comparable à celle que donne $Cl K$: pour des concentrations de Cl^2Ba inférieures à celle qui correspond au minimum, la viscosité va en décroissant au fur et à mesure qu'on opère sur des sols conservés pendant un temps plus long ; pour des concentrations supérieures à celles du minimum, la viscosité va, au contraire, en croissant avec

la durée de conservation du sol. Pour une certaine concentration ($\gamma' = 0,635 \cdot 10^{-3} \text{N}$) la viscosité du sol additionné de Cl^2Ba va en

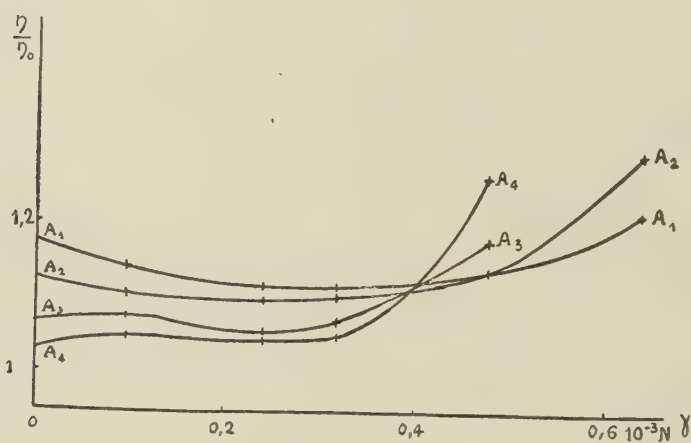


FIG. 14

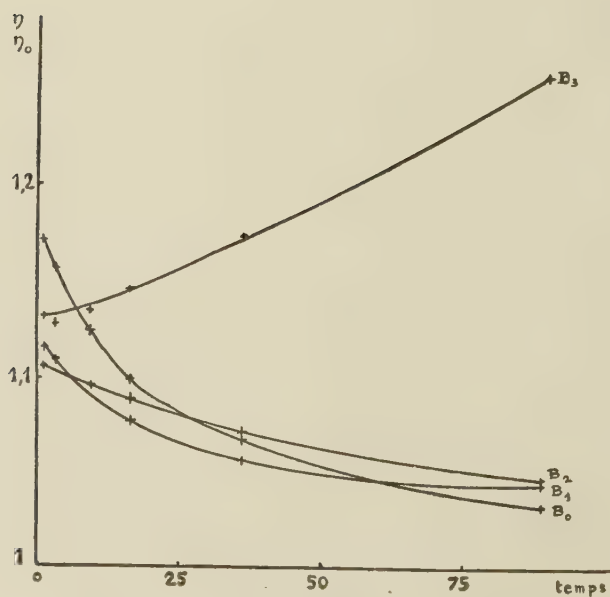


FIG. 14 bis

augmentant rapidement à mesure que le sol évolue et le sol floccule après une durée de conservation de 16 jours, ce qui établit une instabilité croissante du sol au cours du vieillissement à l'égard de sa floculation par Cl^2Ba .

33. — *Influence de l'hydrogène sulfuré sur l'évolution du sol de sulfure d'arsenic*

Nous nous sommes demandé si le vieillissement du sol de sulfure d'arsenic qui se traduit par une rapide diminution de la viscosité aussitôt après sa préparation ne tiendrait pas à l'élimination de l'excès de l'hydrogène sulfuré par passage d'un gaz inerte; après avoir fait passer le courant d'hydrogène sulfuré dans la solution de O^3As^2 , nous avons divisé en deux moitiés A et B le sol saturé d'hydrogène sulfuré ainsi préparé.

Dans A on a fait passer aussitôt un courant de gaz inerte et étudié après centrifugation la variation de sa viscosité, en fonction du temps, l'échantillon étant maintenu à 9° .

L'échantillon B a été maintenu pendant 8 jours saturé d'hydrogène sulfuré à la température de 9° et c'est seulement à ce moment qu'on a éliminé l'excès d'hydrogène sulfuré par un courant de gaz inerte; après centrifugation on a également suivi les variations de sa viscosité en fonction du temps.

Les teneurs des 2 échantillons en S^3As^2 sont très voisines : 6,170 g. pour 100 cm^3 dans A et 6,065 g. pour 100 cm^3 dans B.

Le tableau XXXV donne les variations de viscosité des sols A et B en fonction du temps, celui-ci étant compté à partir du moment où le sol A a été libéré de son excès d'hydrogène sulfuré.

TABLEAU XXXV
Influence de SH^2 sur l'évolution d'un sol de S^3As^2

TEMPS (jours)	(η/η_0) A	(η/η_0) B
0	1,289	»
8	1,146	1,118
13	1,126	1,110
21	1,116	1,106
29	1,111	1,104
46	1,102	1,091
95	1,083	1,095
247	1,068	»
274	1,064	1,083

On voit que le sol B pendant les 8 jours où il a été maintenu au contact de l'excès d'hydrogène sulfuré a évolué plus vite que le sol A. Les évolutions des deux sols se sont ensuite poursuivies parallèlement.

Nous avons repris la même étude par une méthode légèrement différente. L'échantillon de sulfure d'arsenic (5,310 g. de S^3As^2 pour 100 cm^3) après préparation, élimination de l'excès de SH^2 et centrifugation a été divisé en 2 moitiés : l'une A a été conservée telle quelle en flacon bouché à la température de la cave (9^0), l'autre échantillon B a été préalablement saturé de SH^2 par passage d'un courant de ce gaz et conservé en flacon bouché exactement dans les mêmes conditions que A et à côté de celui-ci. Le tableau XXXVI donne les valeurs de la viscosité relative η/η_0 en fonction du temps pour les deux échantillons.

TABLEAU XXXVI

TEMPS (jours)	(η/η_0) A	(η/η_0) B
0	1,151	1,157
15	1,138	1,105
54	1,126	1,090
127	1,093	1,090
256	1,076	1,071

Les résultats de ces nouvelles mesures confirment ceux qu'avaient fournis les premières et montrent que l'évolution du sol de sulfure d'arsenic se produit plus rapidement en présence de SH^2 .

Afin de préciser l'influence qu'un excès d'hydrogène sulfuré est susceptible d'exercer sur l'évolution du sol de S^3As^2 , nous avons, après qu'a été terminée l'action de l'hydrogène sulfuré sur la solution d'anhydride arsénieux lors de la préparation du sol :

1^o fait passer un courant d'air afin de provoquer l'élimination de SH^2 pendant une heure et prélevé un échantillon A du sol ainsi obtenu ;

2^o prolongé l'action de l'air pendant une heure et prélevé un deuxième échantillon B sur le même sol ;

3^o prolongé l'action de l'air pendant une heure et prélevé un troisième échantillon C ;

4^o prolongé l'action de l'air pendant 2 h. 30 et prélevé un quatrième échantillon D ;

5° prolongé le passage du courant pendant une nouvelle durée de 1 h. 30 et effectué un nouveau prélèvement E ;

6° prolongé une dernière fois le passage du courant pendant 3 heures, ce qui fournit l'échantillon F.

Les divers échantillons ont été ainsi obtenus à partir d'un même sol initial à travers lequel le passage du courant d'air a été maintenu pendant des temps croissants mentionnés dans le tableau suivant qui donne en même temps les concentrations des divers prélèvements soumis tous à une centrifugation de 5 minutes.

A	1 h.	5,345 g. pour 100 cm ³
B	2 h.	5,280 „
C	3 h.	5,290 „
D	4 h. 30	5,310 „
E	6 h.	5,320 „
F	9 h.	5,325 „

Le tableau XXXVII donne les valeurs des viscosités obtenues sur les divers échantillons au bout de durées croissantes de conservation à 9°. On a pris comme valeurs initiales des viscosités celles qui ont été obtenues aussitôt après centrifugation des divers prélèvements.

TABLEAU XXXVII

Influence de la durée de passage d'un courant d'air sur l'évolution d'un sol de S³As²

TEMPS (jours)	A	B	C	D	E	F
0	1,276	1,237	1,179	1,166	1,158	„
1	1,235	1,200	1,157	1,151	1,142	1,119
16	1,163	1,156	1,136	1,137	1,140	1,117
56	1,115	1,125	1,105	1,136	1,114	1,108

Nous avons repris une étude analogue sur un sol de sulfure d'arsenic dans lequel l'excès de S H² était éliminé par un courant d'azote. Nous avons obtenu les échantillons :

A'	1 h.	5,710 g. pour 100 cm ³
B'	2 h.	5,650 „
C'	3 h.	5,725 „
D'	5 h.	5,780 „
E'	7 h.	5,755 „
F'	9 h.	5,845 „

Le tableau XXXVII *bis* donne les valeurs des viscosités des divers échantillons au bout de durées croissantes de conservation à 9°.

TABLEAU XXXVII bis

Influence de la durée de passage d'un courant d'azote sur l'évolution d'un sol de S^3As^2

TEMPS (jours)	A'	B'	C'	D'	E'	F'
0	1,493	1,472	1,496	1,518	1,515	1,514
2	1,312	1,383	1,390	1,472	1,475	1,462
8	1,170	1,233	1,209	1,383	1,455	1,459
28	1,095	1,158	1,143	1,284	1,412	1,429
62	1,078	»	»	1,171	1,325	1,398
84	1,074	1,132	1,108	1,160	1,266	1,289
162	1,076	1,112	1,088	1,097	1,142	1,124

Les valeurs des viscosités rassemblées dans les tableaux XXXVII et XXXVII bis et les courbes représentatives 15 et 15 bis qui ont été tracées, montrent que l'action de l'air et celle d'un gaz inerte comme l'azote utilisés pour éliminer l'excès de SH^2 ne fournissent pas des résultats identiques. Ainsi, tandis que par action du courant d'air, la viscosité initiale diminue à mesure que croît la durée de passage du courant d'air, cette viscosité initiale n'éprouve que des variations beaucoup plus faibles lorsque l'excès d'hydrogène sulfuré est éliminé par un courant d'azote. Mais, dans les deux cas, le vieillissement des divers échantillons se fait d'autant plus rapidement que la durée de passage du gaz inerte a été plus courte, c'est-à-dire que le sol est plus riche en SH^2 . Ce résultat s'accorde avec celui auquel nous ont conduit les expériences précédentes concernant l'action de SH^2 sur le vieillissement du sol de S^3As^2 .

Afin de préciser les conditions du vieillissement nous avons recherché l'influence qu'exerce le volume d'air contenu au-dessus du sol dans le flacon où il est conservé. Ayant préparé un sol de S^3As^2 contenant 4,790 g. de S^3As^2 pour 100 cm^3 , nous en avons prélevé 3 échantillons A, B, C, respectivement de 50, 100 et 150 cm^3 , que nous avons mis dans des flacons de 150 cm^3 en sorte que l'échantillon C remplissait complètement le flacon. Ces 3 échantillons ont été conservés à la cave (9°). Le tableau XXXVIII résume les résultats des mesures de viscosité sur ces échantillons en fonction de la durée de conservation.

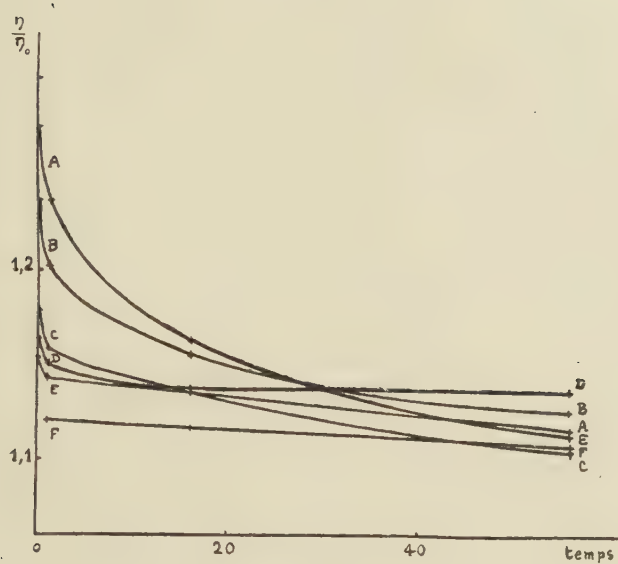


FIG. 15

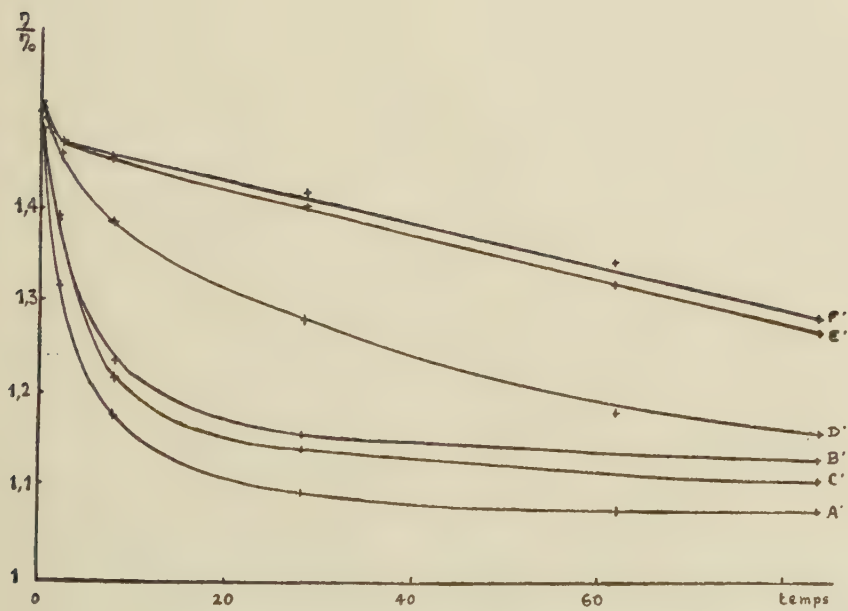


FIG. 15 bis

TABLEAU XXXVIII
Influence de l'air sur l'évolution d'un sol de S^3As^2

TEMPS (jours)	A	B	C
0	1,260	1,260	1,260
12	1,208	1,222	1,236
33	1,147	1,164	1,203
48	1,116	1,148	1,184
110	1,080	1,112	1,145
180	1,066	1,080	1,118
278	1,038	1,046	1,090

On voit que la décroissance de la viscosité, par laquelle se traduit le vieillissement du sol de S^3As^2 est d'autant plus rapide, toutes autres choses égales, que l'échantillon étudié est conservé dans un flacon de plus grand volume. Ces résultats semblent indiquer que l'action de l'air joue un rôle important dans l'évolution du sol qui se traduit par une diminution de viscosité : ce sont les sols qui sont en contact avec le plus grand volume d'air qui évoluent le plus vite ; ces résultats s'accordent avec les expériences du tableau XXXVII montrant que la viscosité initiale du sol est d'autant plus faible que l'action du courant d'air utilisé pour l'élimination de l'hydrogène sulfuré a été prolongée plus longtemps. Mais il est remarquable qu'un excès de SH^2 dissous dans le sol ait également pour effet d'accélérer l'évolution.

34. — Influence de l'alcool et de l'acétone sur la viscosité des sols de sulfure d'arsenic

A partir d'un hydrosol de sulfure d'arsenic contenant 4,790 g. de S^3As^2 pour 100 cm^3 , nous avons préparé les mélanges suivants qui étaient amenés à un volume total de 100 cm^3 .

A ₁	50 cm^3 de S^3As^2	+	50 cm^3 d'eau		
A ₂	50 cm^3	—	+	20 cm^3 d'alcool	+ eau
A ₃	50 cm^3	—	+	40 cm^3	— + —
A ₄	50 cm^3	—	+	50 cm^3	— + —

La viscosité de ces mélanges a été comparée à celle d'un mélange d'eau et d'alcool identique au liquide intermicellaire des sols alcoolisés de sulfure d'arsenic, c'est-à-dire respectivement :

à l'eau pour le mélange A₁
à une solution hydroalcoolique
contenant 20 % d'alcool — A₂
— 40 % — — A₃
— 50 % — — A₄

Les résultats obtenus ont été rassemblés dans le tableau XXXIX donnant pour les diverses teneurs P en alcool rapportées à 100 cm³ les durées d'écoulement t mesurées au viscosimètre d'Ostwald et les densités d des sols alcoolisés, les durées d'écoulement t_0 et les densités d_0 des mélanges hydroalcooliques constituant le liquide intermicellaire correspondant, le quotient $\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{d}{d_0} \frac{t}{t_0}$ désignant la viscosité relative du sol alcoolisé par rapport à son liquide intermicellaire.

TABLEAU XXXIX
Action de l'alcool sur la viscosité d'un sol de S³As²

P	t	d	t_0	d_0	η/η_0
0	74*	1,012	67*5	0,9968	1,113
20	132,8	0,987	122,3	0,971	1,099
40	188,4	0,959	176,8	0,944	1,078
50	198,8	0,939	187,4	0,919	1,084

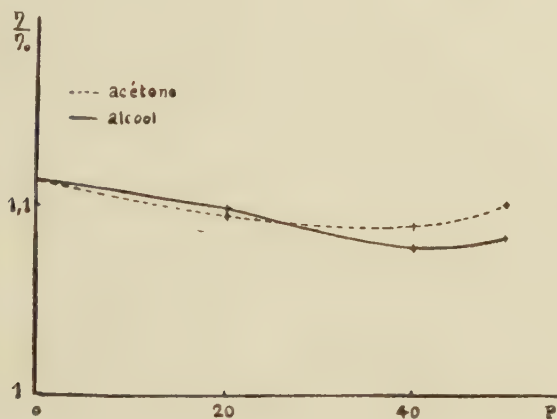


FIG. 16

L'addition d'alcool a pour effet de diminuer légèrement la viscosité relative, ce qui paraît déceler une légère diminution du volume des granules sous cette influence.

Les résultats des mesures faites par addition d'acétone qui sont rapportés dans le tableau XL sont tout à fait analogues.

TABLEAU XL
Action de l'acétone sur la viscosité d'un sol de S³As²

P	t	d	t ₀	d ₀	η/η ₀
0	74*	1,012	67*5	0,9968	1,113
20	99,1	0,990	91,6	0,974	1,095
40	114,2	0,963	106,6	0,948	1,089
50	113,6	0,946	105,4	0,931	1,102

CHAPITRE V

Étude des sols d'hydrate ferrique

35. — *Préparation des sols d'hydrate ferrique*

Les sols d'hydrate ferrique ont été préparés par la méthode suivante indiquée par Graham. A une solution de chlorure ferrique officinale, on ajoute goutte à goutte une solution de sesquicarbonate d'ammonium ($2 \text{ CO}^3 \text{ H N H}^4$, $\text{CO}^3 (\text{N H}^4)^2$, $\text{H}^2 \text{ O}$) saturée à la température ordinaire, jusqu'à la limite de solubilité du précipité formé.

Aussitôt préparé, le sol est mis à dialyser afin d'éliminer l'électrolyte qui provoquerait assez rapidement la floculation du sol. Afin de réduire au minimum l'altération du sol au cours de la dialyse, nous avons pratiqué celle-ci à l'intérieur d'une chambre froide maintenue à 0° . La dialyse a duré plusieurs jours, l'eau du dialyseur étant fréquemment renouvelée; au bout d'un temps suffisant, la concentration en ions Fe^{+++} dans le sol atteint des valeurs très faibles, absolument négligeables, pour les recherches que nous avons en vue.

La concentration du sol en $\text{O}^3 \text{ Fe}^2$ a été déterminée par évaporation à l'étuve, suivie d'une calcination au rouge.

36. — *Variation de la viscosité en fonction de la dilution*

Nous avons déterminé à 26° la viscosité d'un sol d'hydrate ferrique plus ou moins dilué avec de l'eau distillée, à l'aide d'un viscosimètre d'Ostwald. Une première série de mesures dans laquelle les dilutions avaient été faites avec de l'eau distillée prise à la température ordinaire a fourni des résultats légèrement discordants,

ce que nous avons attribué à l'évolution éprouvée par le sol à partir du moment de sa dilution jusqu'à l'instant où était faite la mesure de la viscosité. Nous avons repris les expériences en nous astreignant à préparer toutes les dilutions à partir du sol initial, conservé à 0°, et à utiliser pour les dilutions de l'eau distillée préalablement refroidie à 0°, les mesures étant effectuées aussitôt après la dilution.

Dans les tableaux XLI et XLI *bis* qui se rapportent à 2 sols d'hydrate ferrique on a indiqué : 1° la concentration c en grammes de O^3Fe^2 par cm^3 ; 2° la viscosité relative η/η_0 par rapport à l'eau; 3° les valeurs de l'expression $\frac{1}{c} \cdot \log_e \frac{\eta}{\eta_0}$.

TABLEAU XLI

Viscosité d'un sol A de $(\text{OH})^3\text{Fe}$, dialysé 20 jours et étudié 18 jours après la fin de la dialyse

$c \times 10^2$	η/η_0	$1/c \log_e \eta/\eta_0$
0,470	1,027	5,6
0,941	1,056	5,8
1,882	1,110	5,5
2,510	1,144	5,3
2,824	1,161	5,3
3,765	1,224	5,3

TABLEAU XLI *bis*

Viscosité d'un sol B de $(\text{OH})^3\text{Fe}$, dialysé 21 jours et étudié 6 jours après la fin de la dialyse

$c \times 10^2$	η/η_0	$1/c \log_e \eta/\eta_0$
0,862	1,060	6,7
1,293	1,092	6,8
1,724	1,125	6,8
2,155	1,162	6,9
2,8015	1,220	7,0
3,2325	1,265	7,3
3,879	1,332	7,4
4,310	1,381	7,5

Si l'on représente comment varient les viscosités en fonction des concentrations, on constate que les points relatifs aux dilutions d'un même sol initial se placent sensiblement sur une ligne à faible courbure. Les points relatifs aux 2 sols ne se placent pas sur une même courbe ce qui montre que la viscosité n'est pas uniquement fonction de la concentration, mais que comme pour les sols de S^3As^2

et les solutions colloïdales d'argile ou d'humus, elle dépend de toute l'histoire antérieure du sol.

Comme pour la plupart des solutions colloïdales et des suspensions, on obtient des graphiques sensiblement rectilignes en représentant

$$\frac{1}{c} \log_e \frac{\eta}{\eta_0} \text{ en fonction de } c \text{ (fig. 17)}$$

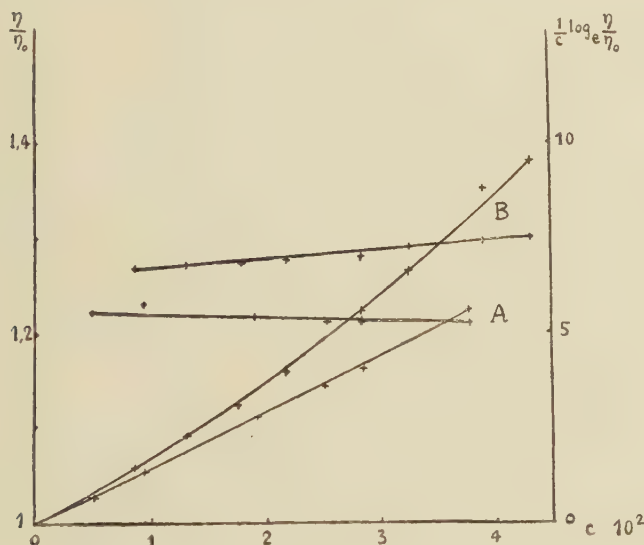


FIG. 17

Ces droites prolongées jusqu'à l'axe des ordonnées fournissent pour $c = 0$ les valeurs :

$$\lim. \frac{1}{c} \cdot \log_e \frac{\eta}{\eta_0} = 5,6 \text{ pour A}$$

$$\text{et } \lim. \frac{1}{c} \cdot \log_e \frac{\eta}{\eta_0} = 6,5 \text{ pour B}$$

On peut essayer de calculer l'expression $a = \limite \frac{\delta}{c} \cdot \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$ qui représenterait la valeur du coefficient de φ dans la formule d'Einstein. Cette limite est la même que celle de l'expression $\frac{\delta}{c} \cdot \log_e \frac{\eta}{\eta_0}$. La densité δ de l'oxyde ferrique est assez mal connue ¹.

1. Paul PASCAL. *Traité de chimie minérale*, t. IX, p. 729.

Les chiffres indiqués par Moissan varient de 5 à 5,17. Blanc et Chaudron ont suivi l'évolution de la densité en fonction de la température de calcination. Les valeurs sont comprises entre 4,9 et 5,17. Il semble qu'on puisse adopter pour la densité la valeur moyenne $\delta = 5,1$.

Les valeurs limites relevées sur les graphiques des expressions $\frac{1}{c} \cdot \log_e \frac{\eta}{\eta_0}$ fournissent pour les valeurs du coefficient a relatif aux deux sols étudiés, les nombres suivants :

pour le sol A . $a = 29$

pour le sol B . $a = 32,6$

Ces valeurs s'écartent d'une manière considérable de la valeur théorique d'Einstein. Elles se rapprochent de celles obtenues par J. Duclaux et M^{lle} D. Sachs ¹ dans leurs expériences sur les suspensions de fines particules.

La valeur élevée ainsi obtenue peut sembler en rapport avec la dissymétrie de forme des micelles d'hydrate ferrique.

37. — *Etude de l'évolution d'un sol d'hydrate ferrique en fonction du temps par des mesures de viscosité.*

Au cours de recherches antérieures ², A. Boutaric et R. Bonneviale ont constaté une évolution en fonction du temps des sols d'hydrate ferrique, d'après les variations de la constante magnétique. Il nous a paru intéressant de rechercher si, comme dans le cas des sols de sulfure d'arsenic, cette évolution ne pourrait pas être suivie par des mesures viscosimétriques. Le sol utilisé renfermait 3,765 g. de 0^3Fe^2 pour 100 cm³. On a déterminé sa densité et sa viscosité à 26° aussitôt après qu'il a été sorti du dialyseur, puis on l'a divisé en 4 échantillons maintenus à des températures différentes : 0°, 9°, 33° et 70°.

Les résultats des mesures ont été rassemblés dans le tableau XLII dans lequel la première colonne donne le temps qui s'est écoulé à partir du moment où le sol a été sorti du dialyseur.

1. J. DUCLAUX et M^{lle} D. SACHS. *Journal de Chimie Physique*, t. 28, 1931, p. 511.

2. A. BOUTARIC et R. BONNEVIALE. *Bull. de la Soc. chimique de France*, t. 2, 1935, p. 1998.

TABLEAU XLII

Variation de la viscosité d'un sol de $(\text{OH})^3\text{Fe}$ conservé à diverses températures

TEMPS (jours)	0°	9°	33°	70°
0	1,261	1,261	1,261	1,261
2	»	»	1,131	1,108
6	1,237	1,212	1,105	1,115
9	1,232	1,194	1,103	1,125
13	1,227	1,185	1,099	1,148
23	1,218	1,174	1,096	1,184
43	1,195	1,147	1,095	1,347
104	1,153	1,126	1,095	»
265	1,128	1,115	1,090	»
382	1,120	1,110	1,091	»

A 70° la viscosité diminue d'abord, passe par un minimum et croît ensuite de plus en plus ; au bout de 40 jours, on constate la formation d'un dépôt qui rend les mesures de viscosité incertaines ; aussi les mesures ont-elles dû être alors interrompues.

Aux températures inférieures, la décroissance est extrêmement lente même à 33°, et l'augmentation de viscosité qui suit le minimum, si elle se produit, ne peut vraisemblablement être observée qu'au bout d'un temps très long.

Comme pour les autres sols déjà envisagés dans ce travail, la vitesse d'évolution diminue très vite avec la température à laquelle le sol est maintenu. Alors qu'à 70° le minimum de viscosité s'observe au bout de 2 jours environ, il n'est atteint qu'au bout de 200 jours à 33°.

A 0° la viscosité du sol ne diminue qu'avec une extrême lenteur et, pendant un petit nombre de jours, peut être considérée comme approximativement invariable ; de même les mesures magnétiques ont montré que le coefficient d'aimantation ne varie que très lentement à 0° ; ainsi en maintenant un sol d'hydrate ferrique à la température de 0°, on rend son évolution extrêmement lente, sinon nulle, et cette constatation peut présenter de l'intérêt pour toutes les recherches, assez nombreuses en sérologie, où l'on utilise comme réactif un sol d'hydrate ferrique.

La variation qu'éprouve la viscosité du sol d'hydrate ferrique en fonction du temps est très différente de celle qui a été observée pour le sol de sulfure d'arsenic. Pour ce dernier sol, la viscosité diminue de plus en plus à mesure que croît l'âge du sol ; il n'en est plus ainsi pour le sol d'hydrate ferrique, ce qui semble indiquer

l'existence d'une transformation complexe des micelles, transformation que révèlent d'ailleurs les mesures magnétiques.

38. — *Influence de la durée de la dialyse*

Après avoir fait réagir le sesquicarbonate d'ammonium sur le chlorure ferrique suivant la méthode de Graham, nous avons divisé la solution obtenue en quatre échantillons A, B, C, D que nous avons mis à dialyser aussitôt après. La durée de la dialyse a été 2 jours pour A, 4 jours pour B, 7 jours pour C et 11 jours pour D. Les solutions ayant dialysé très peu de temps contiennent toujours une certaine proportion de chlorure ferrique que nous avons dosé dans le liquide intermicellaire séparé du sol après floculation des micelles (par SO_4K^2) en comparant les colorations obtenues après addition de sulfocyanure de potassium avec celles que fournissent dans les mêmes conditions des solutions titrées de chlorure ferrique. Il est essentiel pour obtenir des résultats ayant quelque précision d'adopter toujours comme solution de comparaison une solution dont la concentration en Cl^3Fe soit très voisine de celle relative à la solution à doser.

Nous avons effectué ces comparaisons à l'aide du colorimètre de Duboscq¹.

Pour les 4 sols étudiés, on a ainsi trouvé les valeurs suivantes :

A	0,095 g. de Cl^3Fe pour 100 cm^3	
B	0,006 g.	—
C	moins de 0,0006 g.	—
D	—	—

On a dosé par évaporation les 4 solutions colloïdales et on a obtenu pour la somme des concentrations en oxyde et chlorure les valeurs suivantes :

A	5,960 g. pour 100 cm^3	
B	5,380 g.	—
C	4,270 g.	—
D	3,665 g.	—

1. A 15 cm^3 de chaque solution de chlorure ferrique de concentration connue, on ajoute 10 cm^3 de solution de sulfocyanure de potassium à 10 % et quelques gouttes d'acide chlorhydrique pour opérer en milieu acide. On fait la même opération sur les liquides intermicellaires. La comparaison dans le colorimètre des solutions titrées et des liquides à doser permet d'établir la teneur en chlorure ferrique de ces derniers. La solution officinale de chlorure ferrique utilisée contenait 32, 76 g. de Cl^3Fe pour 100 cm^3 .

Nous avons déterminé la viscosité des divers sols aussitôt après leur préparation et nous avons suivi leur évolution en fonction du temps à 0°, 33° et 70°.

TABLEAU XLIII

A Sol dialysé 2 jours, de densité à 26° $d = 1,052$

TEMPS (jours)	0°	33°	70°
0	1,266	1,266	1,266
1	»	1,194	3,8
2	»	1,169	3,62
4	1,245	1,160	3,26
12	1,222	1,157	»
16	»	1,151	»
30	1,205	1,153	»
56	1,200	1,186	»
90	1,194	1,268	»
100	1,191	1,320	»
148	1,189	1,560	»

B Sol dialysé 4 jours, de densité à 26° $d = 1,046$

TEMPS (jours)	0°	33°	70°
0	1,277	1,277	1,277
7 heures	»	»	1,127
1	»	1,206	1,232
2	»	1,170	1,397
3	»	1,165	1,784
4	1,263	1,153	2,257
5	»	1,151	2,779
26	1,242	1,146	»
52	»	1,125	»
70	1,203	1,131	»
100	1,183	1,135	»
144	1,179	1,139	»

C Sol dialysé 7 jours, de densité à 26° $d = 1,036$

TEMPS (jours)	0°	33°	70°
0	1,291	1,291	1,291
18 heures	»	1,215	1,104
2	»	1,154	1,114
3	1,274	1,147	1,120
8	»	1,130	1,181
11	»	1,119	1,213
18	1,235	»	1,314
23	»	1,110	1,431
52	»	1,108	»
69	1,185	1,116	»
97	1,167	1,120	»
143	1,148	1,127	»

D Sol dialysé 11 jours, de densité à 26° $d = 1,031$

TEMPS (jours)	0°	33°	70°
0	1,247	1,247	1,247
1	»	»	1,087
2	»	1,175	1,095
5	»	1,145	1,109
12	»	»	1,127
21	1,219	1,109	1,170
46	»	1,092	1,262
63	1,187	1,087	»
91	1,164	1,087	»
137	1,162	1,091	»

Les résultats rassemblés dans les tableaux XLIII montrent que le minimum de la viscosité est atteint d'autant plus vite que la durée de la dialyse a été plus courte. Pour le sol dialysé 2 jours et conservé à 70°, l'évolution est si rapide que le minimum n'a pu être observé et le sol présente déjà une augmentation notable de viscosité au bout d'un jour. Le minimum se produit au bout de 6 heures pour le sol dialysé 4 jours, au bout de 18 heures pour le sol dialysé 7 jours et au bout de 24 heures pour le sol dialysé 11 jours. La viscosité augmente ensuite d'autant plus rapidement que le sol a été dialysé moins longtemps.

Sur les courbes de la figure 18 qui représentent ces variations on constate un minimum très accusé et d'autant plus aigu que la dialyse a été plus courte. Pour les échantillons conservés à 33° (fig. 19), l'allure des courbes est la même mais les variations sont plus lentes, la viscosité du sol se maintient assez longtemps à la valeur minimum. A 0° les variations sont encore beaucoup plus lentes.

Ces expériences indiquent d'une manière très nette que pour des échantillons maintenus à la même température la variation de la viscosité est d'autant plus lente que la dialyse a été poussée plus loin, c'est-à-dire que la proportion d'impuretés présentes dans le sol est plus faible, tout au moins dans les limites où ont porté nos observations.

39. — *Influence des électrolytes sur la viscosité des sols d'hydrate ferrique*

Chakravarti et Dhar ont déjà signalé ¹ que l'introduction d'un électrolyte sous des concentrations croissantes dans un sol d'hydrate

1. D.-N. CHAKRAVARTI et N.-R. DHAR, *Kolloid Zeitschr.*, 42, 1927, p. 124.

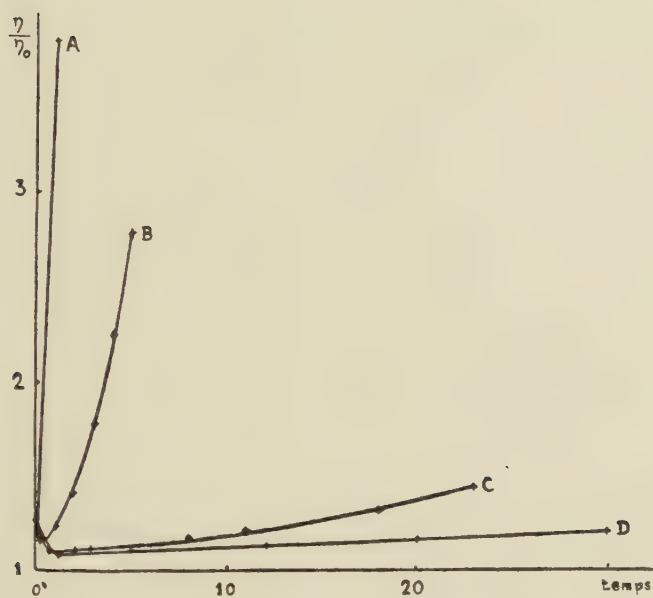


FIG. 18

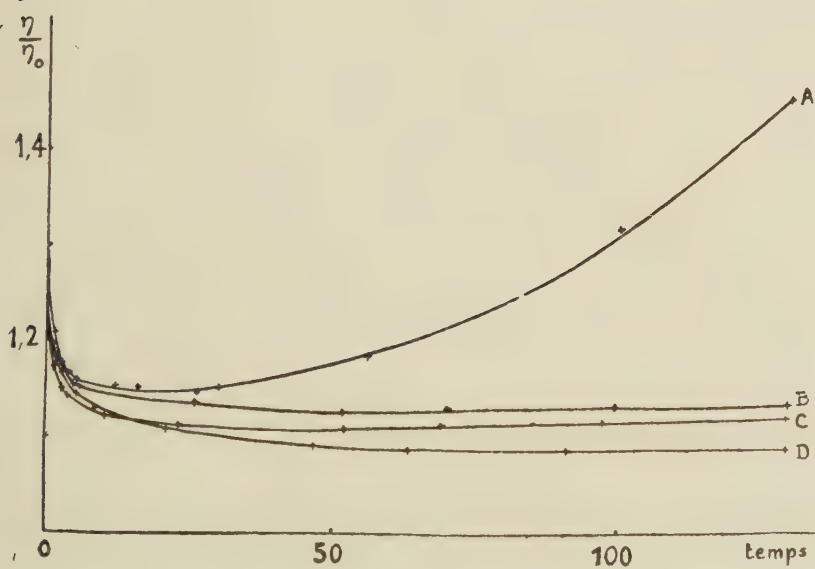


FIG. 19

ferrique entraîne d'abord une diminution de la viscosité qui passe par un minimum pour une certaine concentration en électrolyte et augmente ensuite de plus en plus jusqu'à ce que soit atteinte la concentration qui détermine la floculation du sol. Dans le cas du sulfure d'arsenic, nous avons constaté que la courbe représentant la variation de la viscosité en fonction de la concentration dépend principalement de la valence du cation qui constitue l'ion actif de l'électrolyte en ce qui concerne la floculation du sol. Il était intéressant de rechercher si une loi analogue s'appliquait aux sols d'hydrate ferrique à granules positifs, pour lesquels l'anion de l'électrolyte est ici l'ion actif.

Les expériences ont été conduites comme dans le cas du sol de sulfure d'arsenic avec une légère complication tenant à ce que, pour le sol d'hydrate ferrique, nous avons été amené à envisager des concentrations notables d'électrolyte. Soient η'_1 et d'_1 la viscosité et la densité du sol obtenu en ajoutant 1 cm³ d'une solution électrolytique de concentration convenable à 10 cm³ du sol initial, η'_0 et d'_0 la viscosité et la densité du mélange obtenu en ajoutant 1 cm³ de la même solution électrolytique à 10 cm³ d'eau ; η_1 et d_1 la viscosité et la densité du sol obtenu en ajoutant 1 cm³ d'eau à 10 cm³ du sol initial ; η_0 et d_0 la viscosité et la densité de l'eau. Le quotient $\frac{\eta'_1}{\eta'_0} : \frac{\eta_1}{\eta_0} = \frac{t'_1}{t_1} \cdot \frac{t_0}{t'_0} \cdot \frac{d'_1}{d_1} \cdot \frac{d_0}{d'_0}$, mesure l'influence que l'addition de l'électrolyte envisagé exerce sur la viscosité relative de la solution colloïdale par rapport à son liquide intermicellaire. Pour de faibles concentrations de cet électrolyte, η'_0 est très voisin de η_0 et l'expression précédente peut se réduire à : $\frac{\eta'_1}{\eta_1} = \frac{t'_1}{t_1}$.

Les expériences ont été faites sur un sol d'hydrate ferrique dialysé 25 jours, contenant 3,570 g. de O³Fe² pour 100 cm³, de densité à 26° $d = 1,030$ et dont la viscosité par rapport à l'eau le jour où les expériences ont été commencées, était à la même température $\eta = 1,274$.

Afin d'examiner l'influence des anions, nous avons comparé tout d'abord l'action de divers sels de potassium¹ sur le sol de

1. Exceptionnellement pour le citrate et le fluorure nous avons étudié l'action des sels de sodium ; mais comme on le montrera un peu plus loin, l'influence des cations sur le phénomène semble tout à fait secondaire et en particulier les sels de potassium et de sodium se comportent d'une manière pratiquement identique dans tous les cas que nous avons envisagés.

(OH)³Fe; les résultats de cette étude sont consignés dans le tableau XLIV, γ désignant la concentration de l'électrolyte dans le sol.

TABLEAU XLIV
Action des électrolytes sur la viscosité d'un sol de (OH)³Fe

1. Électrolytes à anion monovalent.

γ	Cl K	Mn O ⁴ K	CNSK	IK	ClO ³ K	OHK	F Na
0	1	1	1	1	1	1	1
1,81 10 ⁻³ N	0,998	»	0,986	0,998	0,994	0,998	»
4,54 »	»	0,990	»	»	0,981	0,971	0,977
9,52 »	0,985	0,981	0,973	0,993	0,963	»	0,970
18,18 »	0,970	0,949	»	0,988	0,919	»	0,956
47,60 »	0,939	0,969	0,941	0,968	»	»	0,966
95,20 »	1,015	»	0,993	1,023	»	»	1,076

2. Électrolytes à anion polyvalent.

γ	SO ⁴ K ²	C ² O ⁴ K ²	PO ⁴ K ³	Fe(CN) ⁶ K ⁴	C ⁶ H ⁵ O ⁷ Na ³
0	1	1	1	1	1
0,095 10 ⁻³ N	»	»	»	0,999	»
0,3 »	»	»	»	0,974	»
0,476 »	»	»	0,992	0,982	0,999
0,952 »	»	»	»	1,003	»
1,81 »	»	0,982	0,987	»	0,995
2,38 »	0,982	»	0,971	»	»
6,35 »	0,950	0,954	0,993	»	0,985
11,90 »	0,929	0,942	1,021	»	0,965
15,87 »	0,941	0,931	»	»	»
18,18 »	»	1,060	»	»	0,998

Pour tous les électrolytes envisagés, la viscosité diminue d'abord, à mesure que croît la concentration en électrolyte dans le sol, passe par un minimum et croît ensuite de plus en plus pour atteindre une valeur très considérable lorsqu'on s'approche de la concentration déterminant la floculation. Si l'on exprime les concentrations en équivalent-grammes par litre, on constate que la concentration qui correspond au minimum de la viscosité et la valeur même de ce minimum dépendent principalement de la valence de l'anion. La concentration nécessaire pour atteindre le minimum diminue très nettement à mesure que croît la valence de l'anion; pour le sol d'hydrate ferrique envisagé, elle est de l'ordre de 45.10⁻³N pour Cl K, de 15.10⁻³N pour SO⁴ K², de 2,5.10⁻³N pour PO⁴ K³ et de 0,3.10⁻³N pour Fe (CN)⁶ K⁴.

La valeur du minimum peu différente pour les anions mono et bivalents (0,930 à 0,940) se relève assez nettement pour les anions trivalents et tétravalents (0,970). Nous retrouvons donc ici une loi analogue à celle relative à l'influence des cations dans le cas du sol électronégatif de S^3As^2 . Comme en ce qui concerne la floculation, il semble bien que les variations de viscosité provoquées par l'addition d'électrolytes dépendent étroitement de la valence de l'ion actif, les concentrations de cet ion nécessaire pour obtenir le minimum de viscosité étant d'autant plus petites que sa valence est plus grande.

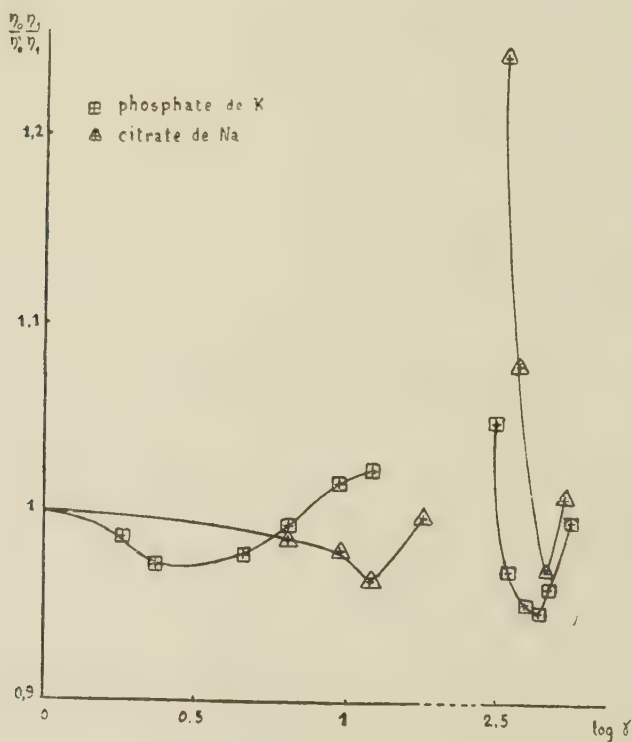


FIG. 20

Les sels à anion polyvalent comme le phosphate de potassium ou le citrate de sodium donnent avec l'hydrate ferrique 2 zones

de floculation¹, l'une pour des concentrations comprises entre deux limites a et b , et l'autre pour des concentrations supérieures à une troisième limite c , aucune floculation ne se produisant pour les valeurs comprises entre b et c ; les valeurs de a , b , c , sont telles que l'on ait : $a < b < c$ et elles dépendent à la fois du sol envisagé et de l'électrolyte à anion polyvalent qui produit la floculation. Il nous a paru intéressant de rechercher comment varie la viscosité par addition de phosphate de potassium et de citrate de sodium sous des concentrations telles qu'on se trouve dans les zones de non floculation, c'est-à-dire pour des concentrations inférieures à a ou comprises entre b et c .

Le tableau XLV donne les valeurs de $\frac{\eta'_1}{\eta_1} \cdot \frac{\eta_0}{\eta'_0}$ pour les deux sels envisagés dans les deux zones de non floculation. Les variations ont été représentées sur la figure 20 où, pour la commodité du tracé, on a porté en abscisses, non les concentrations γ du sel dans le sol, mais le logarithme de ces concentrations.

TABLEAU XLV

Action de sels à anion polyvalent sur la viscosité d'un sol de $(OH)^3Fe$.

γ	PO^4K^3	$C^6K^5O^7Na^3$
0	1	1
1,81 $10^{-3}N$	0,987	»
2,38 »	0,971	»
4,54 »	0,978	»
6,35 »	0,993	0,985
9,52 »	1,016	0,979
11,90 »	1,021	0,965
18,18 »	»	0,998
309 $10^{-3}N$	1,048	»
318 »	0,994	1,240
340 »	0,969	»
363 »	»	1,078
381 »	0,953	»
427 »	0,948	»
454 »	0,959	0,968
521 »	»	1,009
545 »	0,996	»

Dans la première zone de non floculation, la viscosité diminue à mesure que croît la concentration du sel, passe par un minimum

1. A. BOUTARIC et M. DUPIN. *C.R.*, t. 184, 1927, p. 326.

pour une certaine valeur de celle-ci et croît ensuite de plus en plus pour tendre vers une valeur théoriquement infinie pour la concentration a du sel correspondant à la floculation.

Dans la deuxième zone, la viscosité part d'abord d'une valeur très grande, d'ailleurs difficile à apprécier exactement à cause de l'obstruction des tubes viscosimétriques, pour des concentrations voisines de la valeur b qui correspond à la limite supérieure de la première zone de floculation, va en diminuant à mesure que croît la concentration, passe par un minimum et croît ensuite de plus en plus jusqu'à atteindre une valeur infinie pour la concentration c limitant la deuxième zone de floculation. Le minimum de l'expression $\frac{\eta'_1}{\eta_1} \cdot \frac{\eta_0}{\eta'_0}$ est de l'ordre de 0,948 en présence de

phosphate et 0,968 en présence de citrate, montrant que même dans la deuxième zone de non floculation, la présence de l'électrolyte a pour effet de diminuer l'accroissement de viscosité produit par les micelles colloïdales sur le milieu où elles sont en suspension.

Afin d'élucider l'influence des cathions nous avons étudié l'action de chlorures de divers métaux sur un sol d'hydrate ferrique; les expériences ont porté sur un sol différent de celui utilisé pour étudier l'influence des anions, dialysé 28 jours et renfermant 3,580 g. de O^3Fe^2 pour 100 cm^3 (de densité à $26^\circ d = 1,030$). Les résultats sont rapportés dans le tableau XLVI.

TABLEAU XLVI
Influence de divers chlorures sur la viscosité d'un sol de $(OH)^3Fe$

γ	Cl K	Cl Na	Cl N H ⁴	Cl ² Ba	Cl ³ Al	Cl ⁴ Th
0	1	1	1	1	1	1
$4,54 \cdot 10^{-3}$ N	»	»	»	0,953	»	»
9,09 »	»	0,990	»	»	0,965	1,002
12,12 »	0,898	»	0,983	»	»	»
18,18 »	0,893	0,980	0,939	0,937	0,971	0,937
22,72 »	0,915	»	»	0,927	»	»
30,30 »	1,111	0,954	0,968	0,942	0,949	0,963
45,45 »	1,169	1,107	1,035	1,106	0,962	1,082
90,90 »	»	»	»	»	1,036	»

Les résultats rassemblés dans le tableau XLVI ne révèlent rien de bien net sur l'influence des cathions : avec tous les cathions examinés, le minimum se produit pour des concentrations com-

prises entre 15 et $30 \cdot 10^{-3} \text{N}$ et donne pour η'_1/η_1 des valeurs voisines de 0,9.

Il nous a paru intéressant d'examiner, sur une échelle plus étendue, l'action exercée par divers acides (Cl H , $\text{NO}^3 \text{H}$, $\text{SO}^4 \text{H}^2$) sur la viscosité d'un sol d'hydrate ferrique. Les résultats des expériences relatives à un sol renfermant 4,310 g. de $\text{O}^3 \text{Fe}^2$ pour 100 cm^3 , sont rassemblés dans le tableau XLVII.

TABLEAU XLVII
Influence des acides sur la viscosité d'un sol de $(\text{OH})^3 \text{Fe}$

γ	$(\eta'_1/\eta_1) \text{Cl H}$	$(\eta'_1/\eta_1) \text{NO}^3 \text{H}$	$(\eta'_1/\eta_1) \text{SO}^4 \text{H}^2$
0	1	1	1
9,09 10^{-3}N	»	»	0,970
18,18 »	»	0,952	0,962
45,45 »	0,935	0,939	0,931
60,60 »	»	»	0,926
72,72 »	»	»	0,949
90,90 »	0,926	0,931	»
181,80 »	0,925	0,917	»
272,70 »	0,928	0,927	»
454,54 »	0,933	0,953	»
681,70 »	0,956	»	»
909,09 »	0,983	»	»
1117,27 »	0,997	»	»

Pour Cl H et $\text{NO}^3 \text{H}$, on observe un minimum de la viscosité pour des concentrations en acide voisines, les valeurs du minimum étant elles-mêmes voisines; dans le cas de $\text{SO}^4 \text{H}^2$, la viscosité décroît jusqu'à une valeur voisine du minimum observé en présence de Cl H et de $\text{NO}^3 \text{H}$, mais il a été impossible d'examiner l'action de concentrations plus fortes qui produisent la floculation du sol, sans doute sous l'influence de l'ion actif SO^4 , qui est ici bivalent.

40. — *Action de l'alcool et de l'acétone
sur la viscosité des sols d'hydrate ferrique*

Nous avons étudié l'influence exercée par certains liquides deshydratants comme l'alcool et l'acétone sur la viscosité d'un sol d'hydrate ferrique, cette viscosité étant rapportée à celle du liquide intermicellaire (l'alcool ou l'acétone faisant partie de ce liquide lorsqu'on étudie les sols additionnés d'alcool ou d'acétone).

Le tableau XLVIII donne pour un sol d'hydrate ferrique renfer-

mant 4,310 g. de O^3Fe^2 pour 100 cm^3 , dialysé 21 jours à 0° , les valeurs de η/η_0 pour diverses teneurs P en volume d'alcool et d'acétone.

TABLEAU XLVIII

Action de l'alcool et de l'acétone sur la viscosité d'un sol de $(\text{OH})^3\text{Fe}$

P	(η/η_0) ALCOOL	(η/η_0) ACÉTONE
0	1,151	1,155
20	1,158	1,166
40	1,160	1,176
50	1,155	1,198

Nous avons repris l'action de l'alcool sur la viscosité d'un sol de $(\text{OH})^3\text{Fe}$ contenant 3,665 g. de O^3Fe^2 pour 100 cm^3 et dialysé

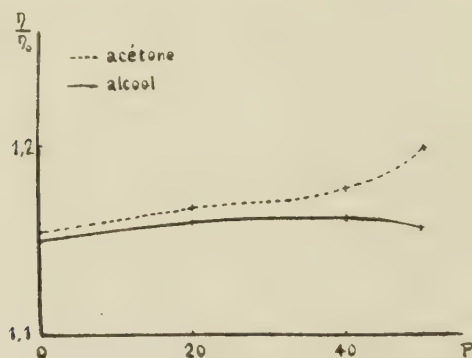


FIG. 21

11 jours. Le tableau XLIX donne les viscosités η/η_0 pour diverses teneurs P' en alcool, exprimées en grammes d'alcool pour 100 g. du mélange.

TABLEAU XLIX

Action de l'alcool sur la viscosité d'un sol de $(\text{OH})^3\text{Fe}$

P'	η/η_0
0	1,054
16	1,068
24,16	1,074
32,90	1,082
41,88	1,060

L'addition d'alcool ou d'acétone a donc pour effet d'augmenter légèrement la viscosité relative d'un sol d'hydrate ferrique.

Nous devons signaler que ce résultat ne s'accorde pas avec celui indiqué antérieurement par Ayres et Sorum¹ qui, en opérant sur des sols préparés en autoclave entre 100 et 145° par hydrolyse de Cl^3Fe , ont constaté une légère diminution de viscosité relative en présence d'alcool et d'acétone; nous devons d'ailleurs ajouter que les concentrations des sols utilisés par ces auteurs (0,42 g. de O^3Fe^2 par litre) étaient bien inférieures aux nôtres, que les viscosités étaient voisines de l'unité et que l'effet constaté était très faible.

En opérant sur des sols de concentration comparable, nous avons toujours trouvé une légère augmentation de la viscosité qui, au fur et à mesure que la concentration diminue, devient presque de l'ordre des erreurs d'expériences.

1. AYRES et SORUM. *Journal Phys. Chim.*, t. 34, 1930, p. 2826.

CHAPITRE VI

Étude des solutions de protéines sériques

41. — *Produits utilisés*

L'emploi de l'acétone à basse température a permis à M. Maurice Piettre d'isoler du sérum sanguin trois protéines : la sérum-albumine, la myxo-protéine et la sérum-globuline qui ont fait l'objet de très nombreuses recherches physico-chimiques de la part de MM. Piettre, Achard et Boutaric¹. Ayant pu disposer, grâce à l'amabilité de M. Maurice Piettre, à qui nous exprimons ici toute notre reconnaissance, d'importants échantillons de ces diverses protéines, il nous a paru intéressant de les envisager du point de vue viscosimétrique, afin de comparer leur comportement à celui des autres colloïdes que nous avons étudiés.

42. — *Etude de la viscosité en fonction de la concentration*

Nous avons étudié comment varie la viscosité d'une solution de protéines lorsqu'on la dilue progressivement. Dans une première série d'expériences, les diverses protéines étaient dissoutes dans leurs solvants habituels : la sérum-albumine dans l'eau, la sérum-globuline dans une solution décinormale de soude et la myxo-protéine dans une solution de chlorure de sodium à 8,5 g. par litre (solution physiologique). Les mesures étaient faites à 26° à l'aide d'un viscosimètre d'Ostwald. Le tableau L donne la viscosité relative η/η_0 rapportée à celle du milieu solvant, les concentrations c étant exprimées en grammes par cm³.

1. On trouve un exposé d'ensemble des résultats ainsi obtenus dans l'ouvrage suivant : M. PIETTRE, *Biochimie des protéines*, Baillière et fils, Paris, 1937.

TABLEAU L

Viscosité des solutions de protéines dans leurs milieux solvants habituels

ALBUMINE		MYXOPROTÉINE		GLOBULINE	
c	η/η_0	c	η/η_0	c	η/η_0
0,0058	1,017	0,0057	1,046	0,0025	1,046
0,0080	1,032	0,0075	1,070	0,0050	1,100
0,0100	1,046	0,0111	1,110	0,0080	1,182
0,0119	1,060	0,0118	1,117	0,0100	1,240
0,0196	1,126	0,0186	1,272	0,0120	1,302
0,0202	1,129			0,0150	1,395
0,0397	1,285			0,0200	1,596

On voit que pour les diverses protéines, à égalité de concentration, les viscosités vont en croissant dans l'ordre suivant : albumine, myxoprotéine et globuline.

Nous avons repris les mesures de viscosité sur des solutions de ces trois protéines dans un même solvant constitué par une liqueur décinormale de soude. Les résultats sont consignés dans le tableau LI donnant les viscosités relatives η/η_0 par rapport à la liqueur décinormale de soude.

TABLEAU LI

Viscosité des solutions de protéines dans OH Na N/10

ALBUMINE		MYXOPROTÉINE		GLOBULINE	
c	η/η_0	c	η/η_0	c	η/η_0
0,0043	1,150	0,0050	1,136	0,0025	1,046
0,0060	1,220	0,0066	1,182	0,0050	1,100
0,0075	1,287	0,0100	1,281	0,0080	1,182
0,0100	1,406	0,0133	1,393	0,0100	1,240
0,0150	1,696	0,0150	1,456	0,0120	1,302
0,0200	1,985	0,0200	1,674	0,0150	1,395
0,0300	2,864			0,0200	1,596

A égalité de concentration, les viscosités vont cette fois en croissant dans l'ordre suivant : globuline, myxoprotéine et albumine.

Si on porte sur un graphique les valeurs de $\frac{1}{c} \log_e \frac{\eta}{\eta_0}$ en fonction de c , les points obtenus se placent sur des courbes de faible courbure dont on peut relever l'ordonnée à l'origine A.

Nous avons déterminé la densité δ des diverses protéines par la méthode développée au paragraphe 6, en admettant que la dissolution se fait sans changement de volume. Nous avons ainsi trouvé pour les diverses protéines :

albumine dans l'eau.....	1,3
albumine dans OHNa N/10	1,3
myxoprotéine dans Cl Na	1,25
myxoprotéine dans OH Na N/10.	1,3
globuline dans OH Na N/10....	1,4

Connaissant les valeurs de A et de δ , nous avons calculé le coefficient de gonflement φ/φ_0 fourni par les formules de Kunitz et d'Einstein (voir paragraphe 7). Le tableau LII donne pour les trois protéines les valeurs de A et du coefficient de gonflement φ/φ_0 .

TABLEAU LII

SOLUTIONS	A	(φ/φ_0) E	(φ/φ_0) K
albumine dans eau	2,7	1,47	0,82
myxoprotéine dans Cl Na	5,7	2,88	1,60
globuline dans OH Na N/10	8,2	9,98	5,54
myxoprotéine dans OHNa N/10 ..	25,0	13,19	7,33
albumine dans OH Na N/10	33,3	17,38	9,67

Les gonflements de la sérum albumine dans l'eau et de la myxoprotéine dans une solution de Cl Na, sont très faibles. Ce n'est que lorsqu'elles sont dissoutes dans une solution décinormale de soude que les protéines étudiées montrent un gonflement notable au sein du solvant.

43. — *Influence du milieu solvant*

Les mesures faites sur l'albumine, sur la myxoprotéine montrent que les viscosités relatives η/η_0 dépendent beaucoup du milieu solvant utilisé. Il nous a paru intéressant d'examiner comment varient ces viscosités relatives lorsqu'on prend comme milieu solvant des solutions tampons de divers pH.

Ayant préparé une solution aqueuse de sérum albumine contenant 2,353 g. pour 100 cm³, nous avons dilué à volumes égaux cette

solution avec des mélanges régulateurs de Mac Ilvaine ayant la composition suivante :

0,2 M. $\text{PO}_4 \text{Na}^2 \text{H}$	0,1 M. ACIDE CITRIQUE	pH
0,40	19,60	2,2
4,11	15,89	3
7,10	12,90	3,8
9,35	10,65	4,6
11,15	8,85	5,4
15,45	4,55	6,8
18,73	1,27	7,6
19,45	0,55	8

Chaque solution avait la même concentration en protéines égale à 1,1765 g. pour 100 cm³ et une concentration saline égale à la moitié des concentrations précédentes.

Les viscosités ont été obtenues par la mesure de la densité et de la durée d'écoulement dans le viscosimètre d'Ostwald des solutions ainsi réalisées et des mélanges régulateurs dilués de moitié avec de l'eau distillée.

Le tableau LIII donne les viscosités relatives η/η_0 des diverses solutions et le coefficient pH des milieux solvants utilisés.

TABLEAU LIII

Influence du milieu solvant sur la viscosité d'une solution de sérum albumine

pH	η/η_0
2,2	1,310
3	1,102
3,8	1,077
4,6	1,055
5,4	1,053
6,8	1,066
7,6	1,067
8	1,070

La viscosité passe par un minimum pour une valeur du coefficient pH comprise entre 4,6 et 5,4 c'est-à-dire pour une valeur de l'ordre de celle qui correspond au point isoélectrique.

On sait que J. Loeb¹ après avoir étudié la viscosité des solutions de gélatine dans ClH et OHNa signale que la viscosité relative

1. J. LOEB, *La théorie des phénomènes colloïdaux*. Traduction Mouton, Alcan, Paris, p. 130.

passer par un maximum pour une valeur du coefficient pH voisine de celle relative au point isoélectrique. Discutant ses résultats, il les compare à ceux obtenus par Hedestrand sur les viscosités des solutions d'acides aminés qui présentent un minimum de viscosité relative au voisinage du point isoélectrique et il écrit : « Le minimum de viscosité des acides aminés à leur point isoélectrique est probablement dû au fait que leur ionisation est minima en ce même point, mais l'influence de l'ionisation sur la viscosité des acides aminés n'a aucune relation avec le phénomène de Donnan. Au contraire l'influence des acides sur le second type de viscosité des solutions de gélatine est dû au gonflement des particules submicroscopiques de gelée solide contenues dans ces solutions.

» L'action qu'exercent les acides, d'après Hedestrand, sur les acides aminés à haute concentration, pourrait peut être être également observée avec les protéines s'il était possible de faire des recherches sur des solutions de ces corps à concentration assez élevée ».

Les résultats que nous avons obtenus montrent effectivement que la viscosité passe par un minimum très net au voisinage du point isoélectrique. Cependant pour obtenir des résultats plus comparables il nous a paru préférable d'utiliser comme milieu solvant, non des solutions d'acides ou de bases de diverses concentrations, mais des mélanges régulateurs dont la composition varie progressivement, en sorte qu'on opère toujours dans des milieux dont la richesse totale en électrolytes est à peu près invariable.

44. — *Influence des électrolytes*

Ainsi que nous l'avons signalé antérieurement, Kruyt a constaté que l'addition de sels sous des doses très faibles à la solution aqueuse de la plupart des colloïdes hydrophiles entraîne une diminution parfois notable de la viscosité et nous avons retrouvé le même résultat pour les solutions de colloïdes humiques et de bentonite et à un degré beaucoup moindre pour les sols d'hydrate ferrique et de sulfure d'arsenic. Il nous a paru intéressant de rechercher si un tel effet se manifestait sur les solutions de sérum albumine. Dans le tableau LIV, nous donnons pour diverses concentrations en Cl K réalisées dans une solution d'albumine à 2,204 g. pour 100 cm³,

les valeurs η/η_0 de la viscosité à 26° de la solution d'albumine contenant une concentration γ en Cl K par rapport au milieu solvant constitué par une solution de Cl K de même concentration γ .

TABLEAU LIV
Influence de Cl K sur une solution de sérum albumine

γ	η/η_0
0	1,079
1 10 ⁻³ N	1,072
2 »	1,068
4 »	1,073
10 »	1,070

La diminution relative de viscosité produite par l'addition de Cl K est extrêmement faible et presque de l'ordre des erreurs d'expériences, très inférieure à celle que l'on observe avec des colloïdes nettement hydrophiles comme l'agar-agar et la gomme arabique, très inférieure encore à celle que nous avons constatée sur les suspensions de bentonite ou de colloïdes humiques et même d'hydrate ferrique et de sulfure d'arsenic.

A cet égard encore le comportement de la sérum albumine est très différent de celui que manifestent les colloïdes regardés généralement comme hydrophiles.

45. — *Influence de l'alcool et de l'acétone*

Lorsqu'on étudie l'influence de l'alcool et de l'acétone sur la viscosité d'une solution de protéine comme la sérum albumine, on est limité dans ces recherches par la floculation qui se produit dès que l'alcool ou l'acétone dépasse une certaine teneur de l'ordre de 20 % dans le milieu solvant. On ne peut donc étudier l'influence de l'alcool ou de l'acétone que pour des concentrations inférieures. Cette influence paraît assez faible comme le montrent les deux séries de résultats ci-dessous reproduits :

TABLEAU LV
Influence de l'alcool et de l'acétone sur une solution de sérum albumine
(2,359 g. pour 100 cm³)

MILIEU SOLVANT	η/η_0
eau	1,114
10 cm ³ eau + 1,5 cm ³ alcool	1,127
10 cm ³ eau + 1,5 cm ³ acétone	1,129

Influence de l'alcool sur une solution de sérum albumine (3 g. pour 100 cm³)

MILIEU SOLVANT	η / η_0
eau	1,118
5 p. cent alcool	1,129
10 p. cent alcool	1,142
15 p. cent alcool	1,118

La variation de viscosité relative produite par l'alcool est très faible. Cependant cette viscosité relative augmente légèrement et ce résultat est comparable à celui que nous avons observé pour des teneurs en alcool du même ordre dans le cas de l'argile, des colloïdes humiques et de l'hydrate ferrique. Dans tous ces cas d'ailleurs, les phénomènes qui se produisent paraissent complexes et, en l'état actuel de nos connaissances, leur interprétation rationnelle nous échappe à peu près complètement.

CHAPITRE VII

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Nous nous sommes proposé dans ce travail d'examiner d'une manière systématique les renseignements que les recherches viscosimétriques sont susceptibles d'apporter sur les transformations multiples dont les solutions colloïdales sont le siège soit spontanément, soit sous l'influence de divers facteurs.

1. Ces renseignements se rapportent principalement au volume φ qu'occupent les particules renfermées dans l'unité de volume de la solution colloïdale. Einstein a proposé une relation simple reliant à ce volume la viscosité relative de la suspension par rapport au milieu solvant ; mais cette formule ayant fait l'objet de critiques, semble-t-il justifiées, nous avons jugé préférable d'adopter, pour l'interprétation théorique de nos résultats, soit ce que nous avons appelé la formule d'Einstein généralisée :

$$\eta/\eta_0 = 1 + a \varphi$$

soit une formule proposée par Arrhénius :

$$\log_e \frac{\eta}{\eta_0} = a \varphi,$$

qui se réduit à la précédente pour des valeurs de η/η_0 peu différentes de l'unité, c'est-à-dire pour de faibles valeurs de φ , le coefficient a pouvant avoir des valeurs variables avec la forme des particules en suspension, leur degré d'électrisation, leur constitution, etc.

Pour traduire le lien existant entre la viscosité et la concentration de la suspension colloïdale, nous nous sommes arrêté à une relation généralisant celle d'Arrhénius :

$$\log_e \frac{\eta}{\eta_0} = A c + B c^2,$$

dans laquelle le coefficient A représente la limite vers laquelle

tend l'expression $\frac{1}{c} \cdot \log_e \frac{\eta}{\eta_0}$, c'est-à-dire $\frac{1}{c} \cdot \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$ lorsque c tend vers zéro.

Nous avons pu dans quelques cas obtenir des indications intéressantes sur l'évolution des solutions colloïdales en combinant les mesures de viscosité avec celles de densité optique, et en considérant le coefficient $\omega = \frac{1}{h} \cdot \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$, ou plus généralement :

$$\omega = \frac{1}{h} \cdot \log_e \frac{\eta}{\eta_0}$$

qui, comme l'a montré A. Boutaric, renseigne sur le nombre N des particules contenues dans l'unité de volume de la suspension.

Enfin, en désignant par φ_0 le volume qu'occuperait la masse des particules contenues dans l'unité de volume de la suspension prises à l'état sec, par φ le volume qu'occupent réellement ces particules dans la suspension, l'expression :

$$\frac{\varphi}{\varphi_0} = \frac{A \delta}{a},$$

dans laquelle δ représente la densité de la matière constituant les particules et a le coefficient de la formule d'Einstein généralisée, fait connaître le coefficient de gonflement du colloïde au sein du solvant et renseigne sur les variations que peut éprouver ce gonflement sous diverses influences. Les considérations précédentes nous ont servi de guide dans l'étude des suspensions d'argile, de bentonite, de colloïdes humiques, des sols de sulfure d'arsenic, d'hydrate ferrique et de quelques protéines sériques.

2. Les suspensions d'argile colloïdale ont une viscosité qui croît rapidement avec la concentration, l'expression : $\frac{1}{c} \cdot \log_e \frac{\eta}{\eta_0}$ variant linéairement en fonction de c . A égalité de concentration, les suspensions d'argile ont une viscosité supérieure à celle des solutions de colloïdes hydrophobes ($S^3 As^2$, $(OH)^3 Fe$) et même de sérum albumine, mais inférieure à celle des colloïdes hydrophiles (gomme arabique, colloïdes humiques, bentonite).

Lorsqu'on ajoute de l'alcool à la suspension d'argile, on observe que, contrairement à ce qu'on obtient avec les colloïdes hydrophiles usuels, la viscosité de la suspension par rapport au milieu solvant croît de plus en plus à mesure qu'augmente la teneur de celui-ci

en alcool. Ce résultat semble indiquer que l'addition d'alcool n'a pas pour effet de diminuer le volume propre des particules d'argile, et si l'alcool déshydrate ces particules, il faut admettre qu'il se substitue à l'eau éliminée, à moins que l'alcool s'unisse simplement à l'eau fixée sur les particules, augmentant ainsi le volume de celles-ci. Au contraire, l'acétone, agent de déshydratation plus énergique que l'alcool, détermine une diminution de la viscosité des suspensions colloïdales d'argile par rapport au milieu solvant, ce qui semble indiquer que l'acétone produit une diminution du volume propre des particules.

Observant le volume du dépôt fourni par sédimentation complète d'un volume déterminé de suspension colloïdale d'argile, nous avons d'ailleurs noté que ce volume est augmenté par la présence d'alcool, diminué par celle de l'acétone, ce qui confirme l'interprétation des résultats relatifs aux variations de la viscosité.

Nous avons étudié les variations de viscosité produites par addition de divers électrolytes en quantités croissantes. Par introduction de chlorures de métaux mono, bi ou trivalents nous n'avons pas observé la diminution initiale de viscosité que nous ont révélé ultérieurement les mesures faites sur toutes les solutions colloïdales, mais seulement un accroissement qui devient de plus en plus grand à mesure qu'augmente la concentration en électrolytes. Par addition de soude, la viscosité diminue d'abord, passe par un minimum, croît jusqu'à une certaine valeur maximum, diminue, passe par un minimum et croît ensuite. Par addition de citrate de soude, on observe une légère diminution de la viscosité qui passe par un minimum, croît ensuite, passe par un maximum beaucoup moins net qu'avec la soude, puis décroît pour tendre vers une valeur pratiquement constante dans les limites des concentrations envisagées.

Les suspensions d'argile colloïdale obéissent à la loi de Beer, la densité optique variant proportionnellement à la concentration ; tout le long du spectre la densité optique varie en fonction de la longueur d'onde suivant une loi en λ^{-n} , l'exposant n étant inférieur à 4 et égal à 2,26 pour l'échantillon examiné.

Nous avons constaté sur des solutions colloïdales d'argile des transformations irréversibles analogues à celles que présentent la plupart des colloïdes suspensoïdes. Après congélation, ou évapora-

tion, les particules ne peuvent plus se disperser dans l'eau pour fournir une suspension stable. En fonction du temps, elles éprouvent une évolution d'autant plus rapide qu'elles ont été maintenues à une température plus élevée, se traduisant par une diminution progressive de leur viscosité.

3. Les suspensions de bentonite ont une viscosité qui croît avec la concentration, plus rapidement encore que celle de l'argile, l'expression $\frac{1}{c} \cdot \log_e \frac{\eta}{\eta_0}$ augmentant avec la concentration suivant une loi légèrement parabolique et beaucoup plus rapidement que pour l'argile.

Par addition d'alcool ou d'acétone, la viscosité rapportée à celle du milieu solvant augmente avec la teneur en alcool ou en acétone, passe par un maximum pour une teneur relativement faible de ces corps, puis décroît régulièrement.

Par addition d'électrolytes en quantités croissantes, on constate que pour les électrolytes à cation monovalent, la viscosité va d'abord en diminuant, passe par un minimum et croît ensuite de plus en plus, le milieu devenant nettement thixotropique. Comme pour les colloïdes suspensoïdes usuels, la concentration en électrolyte qui correspond au minimum va en diminuant à mesure que croît la valence du cation, en même temps que se relève le minimum de viscosité. La variation est plus compliquée dans le cas des bases et des électrolytes à anion polyvalent, et se traduit par une succession alternée de minima et de maxima.

Contrairement à ce qui se produit pour l'argile, les suspensions de bentonite n'obéissent pas à la loi de Beer, la densité optique augmentant beaucoup plus vite que la concentration. Le long du spectre, la densité optique varie en fonction de la longueur d'onde comme pour l'argile, suivant une loi en λ^{-n} , avec une valeur de n égale à 2 pour la concentration de bentonite que nous avons étudiée.

Par congélation ou évaporation à basse température, les suspensions de bentonite ne sont pas détruites, les particules se dispersent à nouveau pour fournir une suspension stable. Mais après calcination, le résidu sec ne peut plus être remis en suspension. Nous n'avons pas observé de variations de la viscosité en fonction

du temps pour des échantillons maintenus à 0° et 33°. A 70°, la viscosité augmente assez rapidement, contrairement à ce qui se produit pour la plupart des colloïdes que nous avons étudiés.

4. La viscosité des suspensions de colloïdes humiques augmente rapidement avec la concentration, l'expression $\frac{1}{c} \cdot \log_e \frac{\eta}{\eta_0}$ croissant linéairement avec la concentration.

Par addition d'alcool, la viscosité par rapport au milieu solvant semble d'abord croître très légèrement, mais après avoir passé par un maximum peu accusé, elle va ensuite en décroissant de plus en plus à mesure que le milieu solvant s'enrichit en alcool, ce qui peut s'interpréter par une déshydratation progressive des particules colloïdales en présence d'alcool. L'acétone fournit des résultats analogues, mais détermine une diminution plus considérable de la viscosité, en rapport avec les propriétés déshydratantes plus énergiques de l'acétone.

La viscosité des suspensions de colloïdes humiques est sensible à l'action des électrolytes, les résultats obtenus étant comparables à ceux ci-dessus mentionnés pour la bentonite.

Les suspensions de colloïdes humiques obéissent à la loi de Beer, la densité optique variant proportionnellement à la concentration.

Les colloïdes humiques sont le siège de transformations irréversibles ; les suspensions de ces colloïdes sont détruites par le chauffage, aussi bien que par la congélation. En fonction du temps, elles éprouvent une évolution d'autant plus rapide que la température est plus élevée, et qui se traduit par une diminution progressive de la viscosité.

5. Les sols de sulfure d'arsenic ont des viscosités qui augmentent lentement avec la concentration, la variation de la viscosité en fonction de la concentration étant d'autant plus lente que le sol a été préparé depuis plus longtemps et a été conservé à une température plus élevée, le vieillissement déterminant une évolution du sol d'autant plus rapide que la température est plus élevée. En calculant le coefficient a de la formule d'Einstein généralisée, on obtient des valeurs différentes pour les divers échantillons et d'autant

plus faibles que le sol a été conservé un temps plus long à partir de sa préparation et à une température plus élevée.

Pour des sols de même concentration, l'un à grains fins (obtenu par barbotage rapide de SH^2), l'autre à gros grains (obtenu par barbotage lent de SH^2), on constate que le sol à grains fins a une viscosité supérieure à celle du sol à gros grains et en même temps que sa viscosité diminue plus rapidement au cours de l'évolution du sol à diverses températures.

Par addition d'un électrolyte en quantités croissantes, la viscosité diminue d'abord, passe par un minimum et augmente ensuite. La concentration nécessaire pour que ce minimum soit atteint est d'autant plus petite que pour un anion donné la valence du cation associé est plus grande. La valeur de ce minimum croît avec la valence du cation.

Par évolution spontanée, la viscosité du sol tend vers une valeur très voisine de celle qui correspond au minimum de viscosité fourni par une addition convenable et toujours très faible de ClK . Tandis que les viscosités des sols, dont la teneur en ClK est inférieure à celle qui correspond au minimum, vont en diminuant en fonction du temps et que les viscosités des sols dont la teneur en ClK est supérieure, vont en augmentant en fonction du temps, la viscosité du sol renfermant la quantité de ClK correspondant au minimum reste sensiblement stationnaire au cours de l'évolution du sol. L'action qu'exerce Cl^2Ba sur la variation de viscosité du sol au cours de l'évolution de celui-ci est comparable. Tout se passe comme si la présence de l'électrolyte avait pour effet de rendre instantanée l'évolution du sol qui, en dehors de tout électrolyte, se produit lentement au cours du temps.

Des mesures comparatives nous ont permis de reconnaître que l'évolution du sol de S^3As^2 , traduite par la diminution de viscosité, se produit plus rapidement en présence de SH^2 ; enfin, toutes autres choses égales, la décroissance de la viscosité par laquelle se traduit le vieillissement du sol de S^3As^2 est d'autant plus rapide que l'échantillon étudié est conservé dans un flacon de plus grand volume.

Lorsqu'on ajoute de l'alcool ou de l'acétone à un sol de S^3As^2 , on observe une légère diminution de la viscosité du sol par rapport au milieu solvant.

6. La viscosité des sols d'hydrate ferrique augmente avec la concentration, cette augmentation étant d'autant plus lente que le sol a été préparé depuis plus longtemps. L'expression $\frac{1}{c} \cdot \log_e \frac{\eta}{\eta_0}$ varie à peu près linéairement avec la concentration.

Si l'on calcule le coefficient a de la formule d'Einstein généralisée, on obtient des valeurs très élevées, voisines de 30, ce qui semble en rapport avec la dissymétrie des micelles d'hydrate ferrique.

La viscosité des sols d'hydrate ferrique varie en fonction du temps, d'autant plus vite que les sols sont conservés à une température plus élevée. A 70°, la viscosité diminue d'abord, passe par un minimum, et croît ensuite de plus en plus; aux températures inférieures, la décroissance qui précède le minimum est extrêmement lente, même à 33°. Pour des sols différemment dialysés et conservés à la même température la variation de viscosité est d'autant plus lente que la dialyse du sol a été plus poussée.

Par addition d'un électrolyte en quantités croissantes, la viscosité diminue d'abord, passe par un minimum, et augmente ensuite. La concentration nécessaire pour atteindre le minimum diminue très nettement à mesure que croît la valence de l'anion qui constitue l'ion actif de la floculation et le résultat ainsi obtenu est tout à fait comparable à celui que nous avons constaté sur le sulfure d'arsenic.

Les sels à anion polyvalent comme le phosphate de potassium et le citrate de sodium fournissent des résultats qualitativement analogues dans les deux zones de non-floculation que présente l'hydrate ferrique par rapport à ces électrolytes.

L'addition d'alcool ou d'acétone à un sol d'hydrate ferrique a pour effet d'augmenter légèrement sa viscosité par rapport au milieu solvant.

7. Les viscosités des solutions d'albumine, de myxoprotéine et de globuline vont en croissant avec la concentration et dépendent du milieu solvant utilisé. Ainsi en prenant comme solvant une série de mélanges tampons, on constate que la viscosité d'une solution d'albumine passe par un minimum pour une valeur du coefficient pH voisine de celle qui correspond au point isoélectrique.

La diminution relative de viscosité produite par l'addition d'électrolyte (ClK) à une solution de sérum albumine est à peu près négligeable.

L'influence de l'alcool et de l'acétone est assez faible, cependant la viscosité par rapport au milieu solvant augmente légèrement.

Il est tout à fait remarquable que les solutions de ces protéines présentent, à concentration égale, des viscosités extrêmement faibles, inférieures à celles même des sols de sulfure d'arsenic et d'hydrate ferrique, bien que ces protéines soient souvent regardées comme des colloïdes soi-disant hydrophiles. A cet égard, le tableau ci-dessous, donnant à titre indicatif les viscosités des solutions colloïdales que nous avons étudiées, nous paraît présenter quelque intérêt.

NATURE DU COLLOÏDE	$c = 0,01$	$c = 0,02$	$c = 0,03$
Sérum albumine	1,048	1,128	1,211
Hydrate ferrique	1,068	1,148	1,238
Sulfure d'arsenic	1,126	1,170	1,250
Argile	1,170	1,400	1,840
Humus	1,440	3,900	6,600
Bentonite	1,580	2,500	4,400
Gomme arabique	1,800	2,560	3,340

En résumé, les recherches que nous avons poursuivies nous permettent de penser que les mesures viscosimétriques sont susceptibles de fournir des résultats intéressants dans l'étude des solutions colloïdales. Elles révèlent souvent plus nettement que la plupart des autres méthodes, l'évolution que ces solutions éprouvent soit spontanément, soit sous diverses influences physiques ou par diverses additions (électrolytes, agents déshydratants, etc.). Associés à d'autres mesures physico-chimiques, les résultats ainsi obtenus permettent d'apporter quelques précisions nouvelles sur la structure de ces milieux colloïdaux qui, malgré le nombre très grand de travaux dont ils ont fait l'objet, apparaissent encore comme bien mal connus et souvent bien décevants pour le chercheur qui les étudie.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

LA CHARGE DE L'ÉLECTRON

LU ET ACCEPTÉ :

Les membres du Jury,

M. L. MEUNIER,

M. G. DÉJARDIN,

M. AUMÉRAS.

VU ET APPROUVÉ :

Le Doyen de la Faculté

des Sciences de Lyon,

R. DOUIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Lyon, le 5 mai 1939.

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

A. LIRONDELLE.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE PREMIER. — Introduction	13
CHAPITRE II. — Étude des solutions colloïdales d'argile et des suspensions de bentonite	33
I. Solutions colloïdales d'argile	33
II. Suspensions de bentonite	49
CHAPITRE III. — Étude des solutions de colloïdes humiques	61
CHAPITRE IV. — Étude des sols de sulfure d'arsenic	71
CHAPITRE V. — Étude des sols d'hydrate ferrique	97
CHAPITRE VI. — Étude des solutions de protéines sériques	115
CHAPITRE VII. — Résumé et conclusions	123

